

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

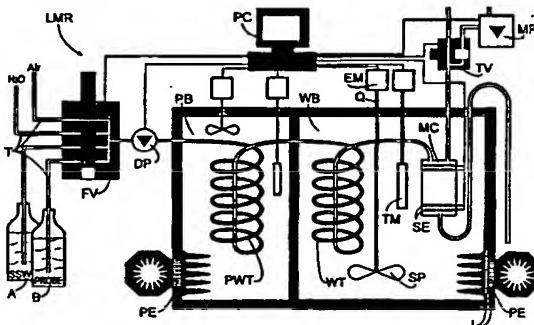
(51) Internationale Patentklassifikation 7 : G01N 27/07, 33/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/67008 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01313		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. April 2000 (26.04.00)		
(30) Prioritätsdaten: 199 21 079.9 30. April 1999 (30.04.99) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG [DE/DE]; Columbusstrasse, D-27568 Bremerhaven (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): OHM, Klaus [DE/DE]; Bräkhanstrasse 5, D-27572 Bremerhaven (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG; Gewerbliche Schutzrechte, Herrn U. Kersten, Postfach 12 01 61, D-27515 Bremerhaven (DE).		

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE SALT CONTENT OF LIQUIDS AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES SALZGEHALTES VON FLÜSSIGKEITEN UND VORRICHTUNG ZUR VERFAHRENSDURCHFÜHRUNG

(57) Abstract

Known methods use the temperature of the water bath which surrounds the liquid sample, as the adjusting parameter. The aim in these methods is to maintain the water bath at a constant temperature, in order to fulfil the prerequisites for calibration. In contrast, in the inventive method, a measurement is determined for the maximum permissible drift (α_{\max}) in the temperature of the water bath (θ_B) which is measured as the equivalent of the sample temperature (θ_P). This greatly simplifies the problem of adjusting the temperature which primarily arises as a result of delays in the control circuit. The adjusting element need only recognise a drift (α) and correct the sum of the thermal currents which have occurred to zero, allowing for a residual error (P_{restmax}) which results from a permissible contouring error ($\Delta\theta_{\max}$) between the water bath temperature and the sample temperature (θ_B, θ_P). The release of heat from a mixing propeller (Q) is used to obtain a rapid compensation. In addition, a number of improvements have been made to the construction of a device for carrying out the inventive method. Overall, said inventive method results in much more accurate measurement results. The method and device can be used in all fields, in which the determination of the salt content of liquids is of interest, for example, in oceanography and in this particular field, in polar research.



(57) Zusammenfassung

Bekannte Verfahren haben die die Flüssigkeitsprobe umgebende Wasserbadtemperatur zum Regelparameter. Ziel ist es dort, die Wasserbadtemperatur konstant zu halten, um die Kalibrierungsvoraussetzungen zu erfüllen. Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren wird stattdessen ein Maß für die größte erlaubte Drift (α_{\max}) der Wasserbadtemperatur (θ_B) entwickelt, die als Äquivalent für die Probentemperatur (θ_P) gemessen wird. Damit ist das Problem der Temperaturregelung, das hauptsächlich durch Verzögerungen im Regelkreis entsteht, deutlich vereinfacht. Der Regler muss nur noch eine Drift (α) erkennen und die Summe der auftretenden Wärmerströme bis auf einen Restfehler (P_{restmax}), der aus einem zulässigen Schleppfehler ($\Delta\theta_{\max}$) zwischen Wasserbad- und Probentemperatur (θ_B, θ_P) resultiert, auf Null bringen. Zum schnellen Ausgleich wird die Wärmeabgabe eines drehzahlsteuerbaren Rührpropellers (Q) genutzt. Weiterhin werden bei einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens eine Reihe von konstruktiven Verbesserungen angegeben. Insgesamt werden sehr viel genauere Messergebnisse erzielt. Verfahren und Anordnung können überall dort eingesetzt werden, wo Salzgehaltsbestimmungen von Flüssigkeiten von Interesse sind, beispielsweise in der Ozeanographie und hier insbesondere in der Polarforschung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung

5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardisierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad und auf eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung.

15 Zustandsgrößen im thermodynamischen Sinn beschreiben den Zustand einer Flüssigkeit eindeutig. Insbesondere für Meerwasser als wohldefinierte Flüssigkeit genügen drei Zustandsgrößen für die Beschreibung, alle anderen lassen sich aus diesen ableiten. Die klassische Ozeanographie sieht den Größensatz aus Temperatur, Salzgehalt und Druck als die drei in Meerwasser am einfachsten und genauesten zu messenden Zustandsgrößen an. Durch den Einsatz von elektrischen Sonden können ab etwa 1960 die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur und der Druck des Meeres kontinuierlich *in situ* elektrisch gemessen werden. Dabei wird anstelle der klassischen Zustandsgröße „Salzgehalt“ die „elektrische Leitfähigkeit“ in den Satz der drei 20 den Zustand von Meerwasser beschreibenden charakteristischen Messgrößen aufgenommen, weil diese *in situ* einfacher messbar und mit Hilfe einer empirischen, genormten Formel in den Salzgehalt umrechenbar ist. Obwohl man heute also zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte den Salzgehalt nicht bräuchte, muss man ihn zum Verständnis ozeanischer Vorgänge heranziehen.

25 Der Salzgehalt als konservative Größe bleibt sowohl bei Temperatur- als auch bei Druckänderungen konstant und wird auch durch Stoffwechselvorgänge der im Meer lebenden Pflanzen und Tiere nicht beeinflusst. Er unterliegt bei d r

Mischung unterschiedlich salzhaltigen Meerwassers einfachen Regeln, die sich aus der Erhaltung der Massen des Wassers und des Salzes ergeben. Daher ist der Salzgehalt ausgezeichnet zur Charakterisierung von Wasserkörpern und als Tracer zur Untersuchung großräumiger Strömungen geeignet. Aber 5 auch bei anderen Flüssigkeiten, beispielsweise in der Arzneimittelchemie oder der Lebensmittelanalyse, kann die Kenntnis des jeweiligen Salzgehaltes von Bedeutung sein.

Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Verfahren und Anordnungen 10 zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten bekannt. In der japanischen Patentschrift JP 63111457 (1988) ist ein Verfahren angegeben, bei dem der Salzgehalt aus den Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Schallgeschwindigkeit ermittelt wird. Dazu werden Ultraschall-Messstrecken im Unterwasserbereich positioniert und die Laufzeiten von oszillatorgenerierten, 15 sinusförmigen Ultraschallsignalen zwischen Sender und Empfänger registriert.

In der japanischen Patentschrift JP 60161554 (1985) wird eine andere Methode zur in-situ-Messung der Seewasser-Salzkonzentration offenbart, bei der eine Spule mit geeignetem Windungsdurchmesser und Länge in einem 20 unmagnetischen, nichtmetallischen und wasserdichten Behälter in die See abgesenkt und mit einer Wechselspannung beaufschlagt wird. Der magnetische Fluss durchsetzt dann das umgebende Seewasser. Die Leitfähigkeit und damit die Höhe des Induktionsstromes durch das Wasser wird vom Salzgehalt bestimmt. Der Induktionsstrom im Wasser erzeugt eine 25 Gegeninduktion in der Spule, die den Spulenstrom schwächt. Der gemessene Spulenstrom ist dann ein direktes Maß für die Salzkonzentration im Seewasser. Eingeführt wurde die induktive Methode bereits 1957 in dem Aufsatz „Gerät zur Schnellregistrierung in der Ozeanographie“ von H. Hinkelmann (Z. f. angewandte Physik einschl. Nukleonik, Band IX, H10, S.505- 30 513). Der Seewasserwiderstand wird als Zweig einer fast abgeglichenen Wechselstrombrücke verwendet. Durch einen komplexen Brückenwiderstand wird ein Phasenwinkel zwischen der Eingangs- und der Ausgangsspannung

erzeugt, der abhängig vom Seewasserwiderstand ist. Dieser Phasenwinkel bestimmt die Frequenz eines Oszillators, der die Wechselstrombrücke enthält. Bei den entsprechenden Geräten zu diesen beiden Verfahren handelt es sich um Laborgeräte zur Kalibrierung von in-situ-Geräten. Zu diesen findet man 5 genauere Beschreibungen in den Aufsätzen „A conductivity bridge for measurement of the salinity of sea-water“ (1956, Schleicher, Bradshaw, Journal Conseil Permanent International pour l'Exploration de la Mer, Band 22, S. 9-20); „A modification of the Werner-Smith-Soule salinity bridge for the determination of salinity in sea water with details of construction, operation und 10 maintenance (Paquette, 1958, Univ. of Washington, Department of Oceanography, Technical Report No.54-14, S. 1-57); „A new automated laboratory salinometer“ (1975, Dauphinee, Klein, Sea Technologie, Band 16, S.23-25) oder „Progress in the measurement of salinity and oxygen at the Woods Hole 15 Oceanographic Institution“ (1987, Knapp, Stalcup, Technical Report, WHOI-87-4, Woods Hole Oceanographic Institution, S. 27 ff.).

In der japanischen Patentschrift JP 62085852 (1987) wird ein Verfahren beschrieben, mit dem der Salzgehalt in Flüssigkeiten gemessen werden kann, deren Temperatur von einer Referenztemperatur abweicht. Dazu wird die 20 Leitfähigkeits-Messspannung durch eine temperaturabhängige Kompensationsspannung geteilt. Bei dem aus dem Aufsatz „An inductive Salinometer“ von Brown und Hamon (1961, Deep-Sea-Research, Band 8, S. 65-71) bekannten Gerät wird die Temperaturabhängigkeit mittels NTC-Thermistoren ausgeglichen.

Aus der kanadischen Patentschrift CA 1199367 bzw. aus der korrespondierenden amerikanischen Patentschrift US 4511845 ist ein Verfahren zur Ermittlung des Salzgehaltes bekannt, das auf der Bestimmung einer Leitfähigkeitsrate von Probenwasser zu Standard-Seewasser beruht. Die wesentlichen Inhalte dieser Patentschriften sind auch in dem Prospekt 30 „Laboratory Salinometer - Autosal - Model 8400 A“ der Firma Guildline Instrum nts, Ltd. P.O.Box 99, Smith Falls, Ontario, K7A 4S9 Canada,

veröffentlicht. Von diesem Prospekt geht die Erfindung als nächstliegendem **Stand der Technik** aus. Da es sich hierbei um ein Geräteblatt handelt, soll jedoch zunächst das zugrundeliegende Messverfahren, das auch in den Patentschriften beschrieben wird, erörtert werden.

5

Das Verfahrensprinzip des Autosal (AS) 8400 besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Seewasserprobe gemessen wird, nachdem der Formfaktor der Messzelle und die Probentemperatur an Standardseewasser als Normal implizit bestimmt worden sind. Dabei wird vorausgesetzt, dass der Formfaktor und die Temperatur bis zur nächsten Standardisierung konstant bleiben. Es wird das Verhältnis der Leitfähigkeit einer Seewasserprobe zu Standardseewasser bei einer bestimmten Temperatur bestimmt. Der Salzgehalt wird nach der „Praktischen Salzgehaltsskala von 1978“ berechnet. Der Temperaturterm dieser Formel hat einen geringen Einfluss auf das Ergebnis der Salzgehaltsberechnung, sodass die tatsächlich während der Messung herrschende Temperatur nicht besonders genau bekannt sein muss. Wichtig ist jedoch, dass die beim Standardisieren herrschende Temperatur stabil bleibt. Jede Temperaturdrift schlägt voll mit der nicht unbeträchtlichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Meerwassers von der Temperatur durch.

10 Für die angestrebte Messgenauigkeit des Salzgehaltes muss die Temperatur zwischen zwei Standardisierungen deshalb sehr genau konstant gehalten werden. Damit diese Konstanz, die für die Temperaturregelung und die Einhaltung der Umgebungsbedingungen eine sehr hohe Anforderung darstellt, erreicht werden kann, sollte sich der Verfahrensprozess zum Erreichen der bestmöglichen Genauigkeit mindestens über vier Tage einschwingen können.

15 Gleicher gilt nach jeder aufgetretenen Störung im Verfahrensablauf, beispielsweise durch Fehler bei der manuellen Bedienung. Um zu erreichen, dass das Probenwasser die Temperatur des Bades annimmt, wird die Probe durch eine Metallkapillare im Wasserbad, die als Wärmetauscher fungiert, geleitet. Kann

20 jedoch durch einen zu großen anfänglichen Temperaturunterschied der Wärmetauscher die Temperaturanhebung nicht vollständig bewirken, ist die zweite Voraussetzung nicht erfüllt. Bei abweichender ProbenTemperatur wird

25

durch den Wärmetauscher Wärme in das Bad eingetragen, die zu einer Temperaturänderung führen kann, die über den zulässigen Toleranzen liegt.

- Die Betriebserfahrung mit dem im AS 8400 realisierten Messverfahren hat 5 gezeigt, dass auch vom Hersteller noch zugelassene Probentemperaturabweichungen zu unzulässigen Temperaturänderungen im Wasserbad führen können. Auftretende Störungen können nicht befriedigend ausgeregelt werden. Um trotzdem genaue Messungen durchführen zu können, muss das bekannte Messverfahren deshalb in einem hochkonstanten Klimaraum durchgeführt 10 werden, wie er bei Felduntersuchungen jedoch nur auf wenigen Forschungsschiffen zur Verfügung steht. Auf Schiffen, die über keine derartig aufwendige Laborausrüstung verfügen, müssen deshalb die Proben im Institutslabor untersucht werden. Während der üblichen Lagerzeiten von mindestens vier Wochen bis zur Heimkehr des Schiffes können jedoch 15 gravierende Probenveränderungen eintreten. Zusammenfassend gesehen ist also bei dem bekannten Verfahren und bei dem Gerät zu seiner Durchführung eine zu starke Abhängigkeit von den Umgebungs- und Betriebsbedingungen und von der Person des Bedieners festzustellen.
- 20 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende **Problemstellung** ist deshalb darin zu sehen, die bei dem bekannten Verfahren auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden und darüber hinaus durch eine Reihe von geeigneten technischen Maßnahmen eine entsprechende Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung deutlich zu verbessern. Ziel der Erfindung sollte eine 25 höhere Messgenauigkeit bei einfacherem und sichererem Betrieb sein. Dabei sollten auch die Aspekte der Automatisierung und der Ökonomie Berücksichtigung finden.

Diese Problematik wird bei dem erfindungsgemäßen **Verfahren** dadurch 30 **gelöst**, dass die aktuelle Wasserrbadtemperatur als Äquivalent für die Probentemperatur mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung festgelegten maximal zulässigen Schlapfehlers zwischen

Wasserbad- und Proben Temperatur und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift der Wasserbadtemperatur ist, deren erlaubter Maximalwert als Quotient aus dem maximal zulässigen Schleppfehler 5 und einer Zeitkonstanten der Messzelle für einen Temperaturausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad definiert ist.

Bei dem erfindungsgemäßem Verfahren wird die übliche Konstanthaltung der Wasserbadtemperatur, deren Regelung hauptsächlich durch auftretende 10 Totzeiten im Regelkreis äußerst schwierig ist, zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad aufgegeben. Die Wasserbadtemperatur kann sich jetzt entsprechend den unbeeinflussten Umgebungsbedingungen einstellen. Dabei muss nur ihre Änderungsgeschwindigkeit bei auftretenden Veränderungen in vorgegebenen Grenzen liegen, ansonsten 15 greift eine Bilanzregelung ein. Das Verfahren kann deshalb in einem normalen Laborraum durchgeführt werden. Es werden die aktuellen Wasserbadtemperaturen mit einer hohen Wiederholgenauigkeit, d.h. mit einer hohen Auflösung gemessen und mit der registrierten Zeit zwischen den einzelnen Messungen bzw. zur Standardkalibrierung zur Ermittlung einer zeitlichen Temperaturdrift 20 als Regelparameter in Relation gesetzt. Bei der Standardkalibrierung werden die realen Werte einer aktuell verwendeten Standard-Seewasserprobe zugrundegelegt und mögliche Kalibrierfehler des Temperaturfühlers berücksichtigt. Damit kann für die Bestimmung des Salzgehalts der Flüssigkeitsprobe die angezeigte Wasserbadtemperatur ohne weitere 25 Berücksichtigung des Messfehlers des Temperaturfühlers eingesetzt werden.

Die Grundvoraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Annahme einer Äquivalenz zwischen der für den Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe relevanten Proben Temperatur ϑ_P , die aber in der Messzelle selbst nicht mit der 30 notwendigen Präzision gemessen werden kann, ohne die Leitfähigkeitsmessung unzulässig zu beeinträchtigen, und der ohne wesentliche Beeinflussung messbaren Wasserbadtemperatur ϑ_B . Dabei soll mit dem Begriff

- „Äquivalenz“ ausgedrückt werden, dass die Gleichheit zwischen Probentemperatur ϑ_P und Wasserbadtemperatur ϑ_B nur bis auf eine zulässige Differenz postuliert wird. Bei dieser zulässigen Differenz handelt es sich um einen „Schleppfehler“ $\Delta\vartheta = \vartheta_B - \vartheta_P$, der dadurch hervorgerufen wird, dass Bad und Probe nicht sofort die gleiche Temperatur haben, wenn sich die Badtemperatur ϑ_B ändert. Sein Grenzwert wird in Abhängigkeit von der für den Salzgehalt gewünschten Ergebnisgenauigkeit als „maximal zulässiger Schleppfehler“ $\Delta\vartheta_{\max}$ fest vorgegeben.
- 10 Die Messgenauigkeit der Temperatur lag bei den ersten CTD-Messungen im Bereich von 10 mK. Der Fortschritt der Messtechnik ermöglichte jedoch genauere Messungen. Diese wurden geradezu gefordert, als Ozeanographen sich polaren Gebieten zuwandten. Dort ist der vorkommende Wertebereich gegenüber dem Weltozean stark eingeschränkt und besonders der Bereich in
- 15 der Umgebung des Gefrierpunktes von Wasser relevant, sodass eine entsprechend höhere Messgenauigkeit im Bereich von 1 mK angestrebt werden sollte. Sie zu erreichen, erfordert verbesserte Messverfahren und gegen Quereinflüsse unempfindlichere Bauteile, aber auch reproduzierbare Eichverfahren und stabilere Standards. Der heute angestrebte größte
- 20 zulässige Fehler sollte im Salzgehalt, dessen Maß keine Einheit besitzt, unter 10^{-3} liegen, was einem maximalen relativen Fehler von $3 \cdot 10^{-5}$ entspricht. Dazu muss der Temperatur- bzw. der Schleppfehler kleiner als 1 mK sein.
- 25 Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zielt auf eine ausgeglichene Bilanz der positiven und negativen Wärmeströme in das Wasserbad, damit dessen zeitliche Temperaturänderung kleiner bleibt als ein vorgegebener Grenzwert „maximal erlaubte Drift“ α_{\max} . Wird dieser erreicht oder überschritten, herrscht Messverbot. Die Regelung eines resultierenden Wärmeflusses ist einfacher als die Regelung auf eine fest vorgegebene, in
- 30 engen Grenzen einzuhaltende Temperatur und erreicht ihr Ziel wesentlich schneller als diese. Der Regler muss jetzt nur noch eine Temperaturdrift

erkennen und die Summe der Wärmeströme bis auf einen zulässigen Restfehler auf Null bringen. Eine Änderung der Umgebungsbedingungen erfordert jetzt nicht mehr unbedingt ein sofortiges Eingreifen der Regelung, was auch von Bedeutung für die Messhäufigkeit und die Auswertung ist.

5

Zum Nachweis der Richtigkeit der Äquivalenzannahme von Wasserbad- und Probentemperatur und zur Angabe von Grenzwerten und Zahlenbeispielen für die oben genannten Größen wird auf das Ende des allgemeinen Beschreibungsteils verwiesen.

10

Eng verbunden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und den umgesetzten Prinzipien ist auch eine Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung. Um diese Zusammenhänge, auch in den verschiedenen Ausführungsvarianten, und die Unterschiede zum Stand der Technik klar herausstellen zu können und um

15

Wiederholungen zu vermeiden, soll deshalb zunächst auf ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Gerät zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingegangen werden.

20

Der Stand der Technik, von dem die Erfindung bei der Realisierung einer entsprechenden Messvorrichtung ausgeht, wird von dem bereits weiter oben erwähnten, allgemein anerkannten Standardgerät, dem „Autosal (AS) 8400“ der Firma „Guildline“ gebildet. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, bei dem eine temperierte Flüssigkeitsprobe aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und das über eine Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad verfügt. Weitere Detailerklärungen des bekannten Geräts erfolgen im Zusammenhang mit entsprechenden Ausgestaltungen bei der Erfindung.

30

Um die erfindungsgemäße Vorrichtung von dem bekannten Gerät zu unterscheiden, wird für diese die Bezeichnung „Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz“ (LRM) gewählt. Zur Zeit der Konzeption des AS 8400 waren Thermometer mit Langzeit-Messfehlern kleiner als 0,3 mK außerordentlich 5 teuer. Deswegen wurde das bekannte Messverfahren auf die Konstanthaltung einer Temperatur und nicht auf ihre Messung abgestellt. Heutigen Ansprüchen kann aber einer Temperaturkonstanz des Bades nicht mehr genügen, die Technik ist weitgehend ausgereizt, während die vorliegende Erfindung durchaus noch höhere Spezifikationen erfüllen kann.

10

Als entscheidende Verbesserung im erfindungsgemäßen Verfahren ist anzusehen, dass die Temperatur nicht mehr konstant gehalten wird, sondern ihre erlaubte Veränderung unter Berücksichtigung des maximal zulässigen Schleppfehlers gemessen wird. Fehler des eingesetzten Thermometers durch 15 unzureichende Kalibrierung oder Langzeitdrift werden durch das Standardisieren abgefangen, sodass unmittelbar die Wasserbadtemperatur gemessen wird. Entsprechend einer **Vorrichtung** zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dann als **Lösung** für die oben ausgeführte Problematik ein Präzisionsthermometer zur direkten Messung der aktuellen 20 Wasserbadtemperatur vorgesehen sein, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist. Das Präzisionsthermometer kann beispielsweise Platinwiderstände enthalten oder bevorzugt nach einer nächsten Erfindungsfortführung mit temperatur-abhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet sein. Derartige Thermometer 25 sind außerordentlich robust und stoßunempfindlich und trotzdem hochgenau. Bei den Halbleiterwiderständen handelt es sich um sogenannte „Halbleiter“ (NTC-Thermistoren), deren Widerstandswerte mit steigender Temperatur abnehmen. Einen Temperaturwahlknopf, wie ihn das bekannte AS 8400 zur Festeinstellung von einer von mehreren verschiedenen vorgegebenen 30 Temperaturen aufweist, ist bei dem erfindungsgemäßen LRM nicht erforderlich.

Die Regelung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Regelkreis realisiert, in dem der Regelparameter die ausgeglichene Bilanz der Wärmeströme in das Wasserbad und der Stellparameter ein entsprechender Wärmestrom ist. Nach einer Fortgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift der Wasserbadtemperatur durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströme in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert nicht übersteigt. Eine Kontrolle des Restwärmeflusses P_{ges} , der sich aus den Wärmestrom-Komponenten für Kühlen P_K , Heizen P_H , Umgebung P_L , Röhren P_R , Probe P_P , Messen P_M und Beleuchtung P_B zusammensetzt, ist einfach durchführbar und Abweichungen sind schnell und einfach ausregelbar. Einzelheiten zu den einzelnen Komponenten sind am Ende des allgemeinen Beschreibungsteils ausgeführt.

Sinnvoll ist es gemäß einer nächsten Ausgestaltung bei dieser Art der Restwärme-Regelung, die Badtemperatur ϑ_B mittels des resultierenden Restwärmeflusses P_{ges} ungefähr mit einer Abweichung von $\pm 1K$ auf die mittleren Umgebungstemperatur ϑ_L zu halten. Dadurch erhält man geringe Wärmeflüsse durch die Isolierung des Wasserbades. Ziel ist es, die Umgebungstemperatur ϑ_L , wie sie sich ohne aufwendige Maßnahmen wie beispielsweise Raumthermostatierungen von alleine einstellt, als Führungsgröße für den Verfahrensablauf einzusetzen. Alle Regel- und Angleichvorgänge basieren so auf einer sicheren, aber einfachen Grundlage.

Geht man davon aus, dass der durch die beständige Kühlung dem Wasserbad entzogene Wärmestrom P_K konstant ist und die anderen Wärmeströme nur schwer beeinflussbar oder vernachlässigbar gering sind, kann die Wärmestrombilanzierung in der Erfindung am einfachsten durch eine Veränderung des Wärmestroms P_H durch kontrolliertes Heizen ausgeglichen werden. Mittels

einer mittleren Heizleistung P_{Hm} wird die Summe der Wärmeströme P_{ges} im Mittel zu Null geregelt, damit die zulässige Temperaturdrift α_{max} nicht überschritten wird.

- 5 Gemäß einer Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn der Energieeintrag in das Wasserbad durch das Rühren auch zu seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung ausgenutzt wird. Dabei kann bei einer entsprechenden Geräteausgestaltung vorteilhaft vorgesehen sein, dass der zum Rühren und
10 Heizen des Wasserbades vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt mit hohem Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor antreibbar ist.
- 15 Das Heizen des Wasserbades wird vom Rührer durch Umwandlung von mechanischer in thermische Energie übernommen, sodass die Kühlleistung P_K von der Rührleistung P_R ausgeglichen werden muss und die Heizleistung P_H als eigenständige Größe entfällt. Sinnvoll ist es, eine Kühlleistung zu wählen, die gleich der Summe aus der mindestens notwendigen Rührleistung zu
20 Sicherung einer minimalen Durchmischung im Wasserbad und der Amplitude der beiden schwankenden Wärmeströme ist. Die Heizung des Wasserbades erfolgt durch die Nutzung der Reibungswärme des Rührers, die dem Wasserbad proportional zugestellt wird. Dadurch, dass die Wärme außen am Rührer und im bewegten Wasser durch innere Reibung entsteht und dadurch,
25 dass das erwärmte Wasser vom Rührer unmittelbar verteilt wird, erzielt man jetzt eine größte Verteilung bei praktisch keiner Zeitverzögerung, da es keine Wärmekapazität und keinen Wärmewiderstand eines zusätzlichen Heizelementes mehr gibt. Ein guter hydrodynamischer Wirkungsgrad des Rührflügels ist für diesen Zweck vorteilhaft.

30

Die daher zweckmäßig verwendete Schiffsschraube sorgt dafür, dass die am Rührer in Wärme umgesetzte Energie mit großer Geschwindigkeit homogen im

Bad verteilt wird, ebenso wie die kinetische Energie des Wassers. Die Anordnung des Elektromotors außerhalb des Wasserbades verhindert einen zusätzlichen Wärmeeintrag durch die Motorerwärmung. Derartige Elektromotoren, beispielsweise auch elektronisch kommutierte Motoren vom Gleichstromtyp, sind einfach und robust. Ihre Drehzahlregelung erfolgt ohne Zeitverzögerung und schnell. Bei dem bekannten Gerät AS 8400 wird die konstante Wasserbadtemperatur mittels zweier Heizlampen mit dickwandigen Glaskolben als Heizquelle, die von zwei NTC-Fühlern und einem Zweipunktregler angesteuert werden, mit einer sehr großen Zeitverzögerung eingestellt.

Die Heizlampen sind deshalb als ungünstiges Bauelement für eine Temperaturregelung anzusehen.

Bei dem bekannten AS 8400 wird die ständig laufende Kühlung des Wasserbades von einem Peltierelement mit einem Luftwärmetauscher auf der warmen Seite übernommen. Eine derartige Kühlung hat aber einen relativ geringen Wärmewiderstand und ist gegen äußerere Temperaturschwankungen sehr empfindlich. In einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist deshalb vorgesehen, dass der Wärmewiderstand der Außenisolierung hoch ist. Dazu kann die erfindungsgemäße Vorrichtung vorteilhaft in der Wandung des Wasserbades mindestens ein Peltierelement aufweisen, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad eine thermische Isolation aufweist. Durch den hohen Wärmewiderstand wird der Wärmestrom P_1 durch die Außenhaut des Wasserbades begrenzt. Eine Analyse der Badisolierung zeigt jedoch, dass es wenig hilft, nur einfach die Wandstärke der Isolierung zu erhöhen, weil zum Wärmewiderstand der isolierten Wandung der Wasserbadkühlung parallel liegt. Dieser setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Peltierelements, das in der üblichen Größe einen Wärmewiderstand von 1 K/W hat, und aus dem Widerstand der dazu in Reihe geschalteten Wärmetauscher. Auf der Umgebungsseite weist der Wärmetauscher in der Regel einen sehr geringen Widerstand auf. Dadurch bewirken Temperaturänderungen der Umgebung starke Änderungen des Wärmeflusses in das Bad, die zu unzulässigen Temperaturschwankungen führen könne.

Durch diesen Weg mit geringem Wärmewiderstand bleibt der Effekt also weitgehend unabhängig von der übrigen Isolierung des Bades.

Im Allgemeinen werden die Wärmetauscher auf der Badseite mit möglichst geringem Wärmewiderstand an das Peltierelement angeschlossen, um eine möglichst große Effektivität des Kühlelements zu erreichen. Nach einer vorteilhaften Weiterführung der Erfindung ist zur weiteren Verbesserung des Wärmewiderstandes des Wasserbades gegenüber seiner Umgebung deshalb vorgesehen, dass der Wärmewiderstand der Wasserbadkühlung auf der Badseite hoch ist. Es wird also bewusst eine Isolation eingeführt, was mit folgender Überlegung begründet werden kann : Einen bestimmten Wärmefluss über einen kleinen Wärmewiderstand erreicht man mit einer entsprechend kleinen Temperaturdifferenz. Will man den gleichen Wärmefluss über einen größeren Wärmewiderstand erreichen, der das Bad besser von der Umgebung isoliert, muss man die Temperaturdifferenz erhöhen, also die kalte Seite auf niedrigerer Temperatur betreiben. Ändert sich jetzt die Raumtemperatur um einen bestimmten Wert, ändert sich die Temperatur auf der kalten Seite um etwa den gleichen Wert. Die Änderung des relativen Temperaturunterschiedes ist im Fall des hohen Wärmewiderstandes aber geringer als im Fall des niedrigen. Der Wärmefluss ändert sich entsprechend weniger, das Bad wird bei gleicher Temperaturänderung der Umgebung weniger gestört als im bekannten Betrieb, was Ziel der Ausgestaltungen ist. Eine zusätzlich verbesserte Außenisolierung kann diesen Effekt noch unterstützen. Allerdings wird das nutzbare Wärmepumpvermögen des Kühlelements (Produkt aus dem gepumpten Wärmestrom und der über dem Kühlelement liegenden Temperaturdifferenz) hierbei dadurch verringert, dass der innere Wärmerückfluss größer ist. Das kann aber beispielsweise durch Parallelbetrieb von zwei Kühlelementen kompensiert werden. Ein Zahlenbeispiel zur Verdeutlichung dieser Überlegungen ist der besseren Übersicht halber erst am Ende des allgemeinen Beschreibungsteil ausgeführt, in dem relevante Größen, Zusammenhänge und Gleichungen sowie Zahlenbeispiele näher erläutert werden.

Bei dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden während des Einlaufvorgangs die Proben und das Standardseewasser im gleichen Raum gelagert, um sie auf Raumtemperatur zu bringen. Im eigentlichen 5 Verfahrensprozess werden die Proben in einem Wärmetauscher im Wasserbad an die Badtemperatur angeglichen. Das geschieht bei üblichen Temperaturdifferenzen zwischen Bad und Probe hinreichend genau. Aber die Wärmemenge, die bei abweichenden Temperaturen mit der Probe in das Bad eingeschleppt wird, ist nicht zu vernachlässigen. Gerade im rauen Feldbetrieb 10 sind aber größere Temperaturunterschiede nicht zu vermeiden. Deshalb ist es nach einer nächsten Fortführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft, wenn die Temperatur der Flüssigkeitsprobe in einem getrennt geregelten Vorbad der Wasserbadtemperatur angeglichen wird. Durch das Vorbad können auch Messungen mit frischen Proben ohne lange 15 Verzögerungen für Ausgleichsmaßnahmen schnell und hochpräzise durchgeführt werden. Der große Wärmetauscher im Wasserbad wird gleichsam geteilt und ein Teil in einem kleinen Vorbad angeordnet, dessen Temperatur auf die Badtemperatur beispielsweise mit einer maximalen Abweichung von $\pm 0,3$ K regelbar ist. Es können dann Proben verarbeitet 20 werden, deren Temperatur bis in den Bereich von 4 K von der Badtemperatur abweichen können. Beim Austritt aus diesem Vorbad hat die Probe fast ihre gesamte überschüssige Energie abgegeben und wird im zweiten Teil des Wärmetauschers im Wasserbad ohne nennenswerten Energiefluss präzise auf die Badtemperatur angeglichen. Die Anforderungen an den Regler sind leicht 25 zu erfüllen. Das Vorbad weist ein Kühlelement mit einem niedrigen Wärmewiderstand auf, da es nicht besonders gut von der Umgebung isoliert sein muss. Bei der geringen geforderten Regelgenauigkeit und der geringen erforderlichen Leistung kann das Kühlelement durch Stromumkehr auch zum Heizen verwendet werden.

30

Zur weiteren Verbesserung des bekannten Verfahrens dient weiterhin eine Erfindungsausgestaltung, nach der der Messablauf automatisch und computer-

gestützt abläuft und der Salzgehalt der Flüssigkeitsprobe aus den gemessenen Werten für Temperatur und Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet wird. Der zeitliche Messablauf wird dadurch wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Bedienfehler der Geräte und im Messablauf können weitgehend vermieden werden. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird verbessert. Eine ökonomischere Ausnutzung der erforderlichen Geräte im Dauerbetrieb ist möglich, da von der Überwachung und Bedienung weniger konzentrierte Aufmerksamkeit gefordert wird.

10

Eine wichtige Größe im Zusammenhang mit der Wärmestrombilanz des Wasserbades ist der Wärmeeintrag durch die Probe selbst. Beim bekannten AS 8400 erfolgt keine Vortemperierung und das Volumen der Messzelle beträgt ungefähr 15 ml. Bei einem kontinuierlichen Messablauf mit ständig neuen Messzellenfüllungen treten entsprechende Störungen der Wasserbadtemperatur und dadurch längere Ausregelzeiten auf. Deshalb ist es besser, wenn, wie in einer anderen Fortführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung beschrieben, die Messzelle ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden aufweist. Ein derartig geringes Volumen lässt wegen des geringen Volumenverhältnisses zum Wasserbad eine größere Temperaturdifferenz zu diesem zu. Das bedeutet eine weitere Vereinfachung der Vortemperierung der Probe und eine Verbesserung der Verfahrensschnelligkeit. Anstelle der bekannten Glasabzweige in der Messzelle für die Elektroden werden hier einfache Streifenelektroden verwendet, die mit Platinpaste aufgebracht und eingearbeitet wurden.

Die Umsetzung der Möglichkeit einer Vortemperierung der Probe beim erfindungsgemäßen Verfahren kann nach einer nächsten Ausgestaltung der Erfindung so realisiert sein, dass ein separates regelbares Vorbad mit einem Wärmetauscher zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe vorgesehen ist. Ein solches Vorbad, beispielsweise mit einem Volumen von 0,5 l, ist ganz einfach aufgebaut und kann ohne weiteres in den LRM integriert werden. Die Kühlung

erfolgt in der bekannten Weise insbesondere durch ein Peltierelement. Die Heizung kann durch Stromumkehr ebenfalls mit dem Kühlelement erfolgen, sodass der Wärmetauscher sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen eingesetzt werden kann.

5

- Zu Beginn und Ende der Messreihe, mindestens jedoch zweimal am Tag, wird das bekannte AS 8400 standardisiert. Dazu wird eine Standard-Seewasser-Ampulle geschüttelt, geöffnet und an den Probenansaugschlauch gebracht. Jetzt wird mittels einer Peristaltikpumpe die Messzelle gefüllt. Durch ein Fenster kann die Messzelle beobachtet werden, um störende Luftblasen zu verhindern und um die Pumpe abschalten zu können, bevor das Probenwasser die Entlüftungskapillaren erreicht und sie verstopft. Zum Entleeren der Messzelle verschließt man mit dem Finger ein Luftloch in der Frontplatte, durch das Druckluft aus der Messzelle entweicht. Dadurch wird ein höherer Luftdruck über dem Probenwasser in der Messzelle aufgebaut, der das Probenwasser aus der Zelle durch einen Siphon drückt und damit die Messzelle leert. Die Peristaltikpumpe bleibt aber noch mit Standard-Seewasser gefüllt. Dieses Füllen und Entleeren wird zum Spülen der Zelle mehrfach wiederholt.
- 10 20 Entsprechend einer nächsten Ausgestaltung ist dagegen bei dem LRM zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwegeventil mit Zugängen zu einer Ampulle mit Standardseewasser, zu einer Flasche mit Probenwasser sowie zu einer Reinigungswasser- und einer Luftleitung vorgesehen. Mit einem derartigen Vierwegeventil kann einfach zwischen den anstehenden Medien gewählt werden. Die Messzellenentlüftung erfolgt durch eine gegen Verstopfen unempfindlichere Kapillare, die Zelle kann durch die einfache Ansteuerbarkeit des Vierwegeventils automatisch befüllt werden. Zum Austreiben der Probenflüssigkeit nach der Messung ist es nach einer weiteren Ausgestaltung vorteilhaft, wenn eine Membranpumpe vorgesehen ist. Von 25 30 dieser Membranpumpe, die sehr klein dimensioniert sein kann, wird nur dann Druckluft erzeugt, wenn die Zellenentlüftung über ein einfaches Zweiwegeventil mit der Membranpumpe verbunden ist. Durch die Trennung der Luftströme

muss Druckluft also nur solange erzeugt werden, wie sie benötigt wird. Beim Probenwechsel während des Spülens wird das ganze System einschließlich der Pumpe entleert, dadurch wird das Probenwasser gründlicher ausgetauscht und Messfehler werden verringert.

5

Die Verwendung einer Peristaltikpumpe erfordert bisher eine Sichtkontrolle des Füllungszustandes der Messzelle. Ein wichtiger Schritt zur Automatisierung der Messungen stellt aber eine automatische Befüllung mit einer Flüssigkeitsmenge dar, die die Messzelle sicher füllt. Deswegen ist es vorteilhaft, wenn 10 nach einer weiteren Erfindungsausgestaltung zum Befüllen der Messzelle eine Dosierpumpe vorgesehen ist, die nicht direkt beobachtet werden muss. Hierbei kann es sich jedoch auch um eine Peristaltikpumpe handeln, da die Entlüftung beim LRM nicht mehr so empfindlich ist wie beim bekannten AS 8400, sodass 15 auch ein leichtes Überfüllen der Messzelle nicht schadet. Der Einsatz eines optischen Füllstandsfühlers ist ebenfalls möglich.

Als weitere Verbesserungen können bei dem erfindungsgemäßen LRM verschiedene Maßnahmen realisiert sein, insbesondere, dass ein PC zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und Ergebnisspeicherung vorgesehen ist, dass die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe an einer vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt und dass eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist. Bei dem bekannten AS 8400 erfolgen die Einstell-, Abgleich und Standardisierungsvorgänge manuell über entsprechende Vorrichtungen, Knöpfe und 25 Potentiometer. Das LRM besitzt keine Potentiometer. Es wird lediglich einmal der sogenannte „K₁₅-Wert“ der Standard-Seewasser-Ampulle eingegeben und drei genügend übereinstimmende Messungen der Leitfähigkeit des Standard-Seewassers vorgenommen. Dabei bezeichnet der K₁₅-Wert das Leitfähigkeitsverhältnis bei 15°C und Normaldruck, bezogen auf eine bestimmte 30 Kaliumchloridlösung als primäres Normal, deren Konzentration so festgelegt wurde, dass sie die gleiche Leitfähigkeit wie Standardseewasser bei 15°C hat. Der Brückenabgleich erfolgt an allen Stellen automatisch. Der Salzgehalt wird

aus der im Wasserbad gemessenen Temperatur, deren Äquivalenz mit der Probentemperatur vorausgesetzt wird, und der Leitfähigkeit nach der UNESCO-Formel berechnet. Beim Standardisieren wird der Formfaktor der Messzelle zusammen mit einem möglichen Kalibrierfehler des Präzisions-thermometers bestimmt. Der zeitliche Messablauf wird gegenüber dem bekannten Gerät wesentlich stärker vom Gerät selbst bestimmt und damit regelmäßiger, was der Qualität der Messungen zugute kommt. Die Standard-Seewasser-Ampulle verbleibt am Gerät, der Probenschlauch wird nicht gewechselt und kann das Standard-Seewasser nicht verschmutzen. Ein zum 10 messen ungeeigneter Betriebszustand, beispielsweise eine zu große Temperaturdrift im Wasserbad, wird bei dem erfindungsgemäßen LRM auf einer entsprechenden Anzeige angezeigt. Insgesamt gesehen kann das LRM fast vollständig aus marktgängigen Komponenten zusammengestellt werden, was als besonders kostengünstig und wartungsfreundlich anzusehen ist.

15

Erläuterungen zu den Grundlagen bei der Erfindung, Zahlenbeispiele

I) Nachweis der Äquivalenzannahme zwischen Proben- und Wasserbad-temperatur

Die Wasserbadtemperatur ändert sich mit

$$(1) \quad \frac{dT_B}{dt} = \frac{1}{C_B} P_B$$

25

mit	C_B	→ Wärmekapazität
	P_B	→ resultierender Wärmefluss
	T_B	→ Wasserbad-Temperatur

30

Das Zeitverhalten der Wasserbadtemperatur bei konstanter, aber nicht ganz ausgeglichener Bilanz des Wärmeflusses ist

$$(2) \quad T_B = \alpha t + T_0$$

mit $\alpha = \frac{dT_B}{dt}$ → zeitliche Änderung der Badtemperatur: Drift
 T_0 → Badtemperatur zur Zeit t_0

- 5 Voraussetzung für die Äquivalenzrechnung ist, dass das Zeitverhalten der Messzelle und des Thermometers als Differentialgleichung erster Ordnung dargestellt werden kann

$$(3) \quad T_M = \tau_M \frac{dT_M}{dt} = \alpha t + T_0$$

10 mit $\tau_M = R_T \cdot C_T$ → Zeitkonstante des Thermometers
 T_M → gemessene Temperatur
 mit R_T → thermischer Widerstand Wasserbad – Thermometer
 C_T → Wärmekapazität des Thermometers

- 15 Die Lösung der Differentialgleichung unter Hinzufügung eines Terms für den Kalibrierfehler lautet

$$(4) \quad T_M = T_0 + \alpha t - \alpha \tau_M \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_M}} \right) + \Delta T_M$$

mit ΔT_M → Kalibrierfehler

20

Für Zeiten $t \gg \tau_M$ ist $T_M = T_B - \alpha \tau_M$

Die größte Abweichung zwischen Thermometeranzeige und Temperatur der Messzelle ist

$$25 \quad (5) \quad T_M - T_{MC} = \alpha(\tau_M - \tau_{MC}) + \Delta T_M$$

mit T_{MC} → Temperatur der Messzelle
 τ_{MC} → Zeitkonstante der Messzelle

Der zeitliche Verlauf der Differenz der Temperaturen zwischen Thermometer und Messzelle ist

$$(6) \quad T_M - T_{MC} = \alpha \left[\tau_M \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}} \right) - \tau_{MC} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}} \right) \right] + \Delta T_M$$

5 mit t_1 → Messzeitpunkt 1

Der Klammerausdruck ist immer zwischen 0 und 1.

Der Anstieg der Wasserbadtemperatur sei angenommen mit gerade

$$\alpha_{\max} = \frac{\alpha}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}}$$

10 mit einem Nenner immer ≤ 1 folgt $\alpha_{\max} \geq \alpha$
und eingesetzt in (6)

$$(7) \quad T_M - T_{MC} = \alpha_{\max} \left[\tau_M - \tau_{MC} \frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_{MC}}}}{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_M}}} \right] + \Delta T_M$$

15 Da die Zeitkonstante des Messzelle etwa um den Faktor 100 größer ist als die des Thermometers, ist mit $\tau_{MC} > \tau_M$ der Nenner des Bruchs immer kleiner als der Zähler, sodass die Temperaturdifferenz immer unter der höchstzulässigen Grenze aus (5) bleibt. Die Äquivalenzvoraussetzung der Temperaturen zwischen Probe und Wasserbad ist damit nachgewiesen.

Die Wasserbadtemperatur ist in dem Beispiel schneller gestiegen als mit α_{\max} vereinbart, aber die Anzeige des schnelleren Thermometers übersteigt diesen Grenzwert zunächst nicht, die Messung mit der langsameren Messzelle wird also nicht gestört. Erst wenn dieser Zustand länger andauert, wird das
25 Thermometer und schließlich auch die Messz II einen unzulässigen Temperaturanstieg verzeichnen. Bei Umkehrung der Driftverhältnisse muss

natürlich nach Wiederherstellung der zulässigen Bedingungen bei der Anzeige des Thermometers noch eine definierbare Zeit bis zur Wiederherstellung der Messbedingungen an der Messzelle gewartet werden. Die Feststellung der Einhaltung der Messbedingungen obliegt bei der automatischen Messung dem steuernden Rechner.

II) Schleppfehler, Temperaturdrift

Ein Anstieg der Wasserbadtemperatur ϑ_B unter Einfluss einer zeitlich konstanten eingeprägten Größe verläuft zeitlinear (analog zu kapazitiven Schaltkreisen mit den eingeprägten Größen Strom und Spannung). Die Zeitkonstante des Messaufnehmers (0,1s) ist in der Regel sehr klein und kann gegenüber einer Zeitkonstanten τ der Messzelle, die beim AS 8400 im Bereich von 28 s liegt, vernachlässigt werden, selbst wenn z.B. nur alle 2 s ein Messwert aufgenommen wird. Die Zeitkonstante τ bezeichnet das Produkt aus Wärmewiderstand des Glaskörpers der Messzelle und der Wärmekapazität der eingefüllten Probe. Sie ist als Zeitverzögerung das Maß für die größte erlaubte Zeitdistanz zwischen dem Befüllen der Messzelle und der ersten Temperaturmessung eine Eigenschaft der gefüllten Messzelle und wird beim Bau des Geräts einmal experimentell bestimmt.

Der Schleppfehler errechnet sich aus :

$$\Delta\vartheta = (\frac{d\vartheta_B}{dt}) \cdot \tau$$

25

Daraus kann die Temperaturdrift abgeleitet werden zu :

$$\alpha = \frac{d\vartheta_B}{dt} = \Delta\vartheta / \tau$$

Gibt man nach den oben genannten Voraussetzungen einen maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{max} = 0,3 \text{ mK}$ bei einer Zeitkonstanten $\tau = 28 \text{ s}$ der Messzelle vor, ergibt sich aus der zweiten Gleichung damit eine maximal

erlaubte Drift $\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max} / \tau = 10 \mu\text{K/s}$. Hierbei handelt es sich um eine Betragsangabe, die sowohl für positive als auch für negative Temperaturveränderungen gilt. Eine maximal erlaubte Temperaturdrift α_{\max} von 10 $\mu\text{K/s}$ der Wasserbadtemperatur ϑ_B ist also bei diesen als Beispiel angenommenen Vorgaben tolerabel und führt nicht zu einem Regelausgleich.

Wenn die Temperaturdrift α nur kurze Zeit anhält, würde der Schleppfehler $\Delta\vartheta$ natürlich kleiner als 0,3 mK bleiben. Bei beispielsweise einem maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{\max}$ von 0,1 mK und einer Zeitkonstante τ von 15 s ergibt sich für die maximal erlaubte Temperaturdrift α_{\max} ein Wert von ungefähr 7 $\mu\text{K/s}$.

Nach einer Zeit t_V nach dem Befüllen der Messzelle mit der zum Temperaturangleich vortemperierten Flüssigkeitsprobe wird deren Leitfähigkeit gemessen. Ist in dieser Zeit die Badtemperatur ϑ_B mit der maximal erlaubten Drift α_{\max} gestiegen, so herrscht zwischen Bad- und Probentemperatur zur Zeit der Messung ein Schleppfehler von

$$\Delta\vartheta_V = \alpha_{\max} \cdot t_V.$$

Damit ergibt sich in Fortführung des zuerst genannten Zahlenbeispiels als maximales Zeitintervall $t_{V\max} = \Delta\vartheta_{\max} / \alpha_{\max}$ zwischen Befüllen und Messen eine Zeit von 30 s, die jedoch leicht eingehalten werden kann. Der durch diese Zeitverzögerung hervorgerufene Fehler addiert sich nicht zum aktuellen Schleppfehler, er sollte aber kleiner als der maximal zulässige Schleppfehler veranschlagt werden.

25

III) Wärmeströme

Bei den dem Wasserbad zu- und abfließenden Wärmeströmen handelt es sich im einzelnen um

30

- den Wärmestrom P_K , der durch die Kühlung aus dem Wasserbad gepumpt wird,
- den Wärmestrom P_H , der durch die Heizung in das Wasserbad eingebracht wird,
- 5 • den Wärmestrom P_I , der durch die über dem Wärmewiderstand der Wasserbadisolierung anliegende Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und dem Wasserbad erzeugt wird, mit $P_I = (S_B - S_L) / R_{WI}$,
- den Wärmestrom P_R , der durch das Umrühren in das Wasserbad eingebracht wird,
- 10 • den Wärmestrom P_P , der von der Probe, die kontinuierlich neu in die Messzelle einfüllbar ist, in das Wasserbad eingebracht wird, wenn ihre Temperatur von der Wasserbadtemperatur abweicht, mit $P_P = C_w V/t (S_P - S_B)$ (V/t = mittlerer Volumenstrom bei der Einfüllung),
- den Wärmestrom P_M , der durch die elektrische Leistung der Messfühler in 15 das Wasserbad eingebracht wird, und
- den Wärmestrom P_B , der durch eine Beleuchtung in das Wasserbad eingebracht wird. Dieser kann in der Regel vernachlässigt werden.

Eine möglichst gute Abdeckung des Bades nach oben hin sorgt dafür, dass 20 kein zusätzlich zu berücksichtigender Wärmestrom durch Verdunstung oder Kondensation der Raumluftfeuchte auftritt. Die Kühlleistung P_K wird als konstant bei konstantem Strom durch das Kühlelement angenommen, obwohl sein Wärmepumpvermögen auch etwas von der Temperaturdifferenz zwischen warmer und kalter Seite abhängt. Der Wärmestrom durch die Isolierung des 25 Badgefäßes P_I ist der Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren und der Umgebung proportional und zählt damit zu den variablen Größen, ebenso wie die Wärme, die von Proben mit abweichender Temperatur in das Bad getragen werden. Diese wird zu einem pulsierenden Wärmestrom durch regelmäßiges erneutes Füllen der Messzelle mit dem mittleren Volumenstrom V/t . Die 30 elektrische Leistung, die durch die Messfühler in das Bad gebracht wird, ist für seine Temperatur zu vernachlässigen.

In Analogie zum Ohmschen Gesetz beschreibt ein Wärmewiderstandsgesetz die Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ über einen Wärmewiderstandes R_T , durch den ein Wärmestrom P_W fließt, zu :

5 $\Delta\vartheta = R_T \cdot P_W$

Fließt ein Wärmestrom P_W in einen Körper mit der Wärmekapazität C_W , so ändert sich dessen Temperatur ϑ gemäß :

$$d\vartheta/dt = P_W/C_W$$

10

Hiermit verändert die Summe der genannten Wärmeströme die Wasserbadtemperatur zu :

$$d\vartheta_B/dt = 1/C_W (P_K + P_H + P_I + P_R + P_P + P_M)$$

15 **IV) Wärmewiderstand**

Der Wärmewiderstand für ein Peltierelement der Größe 40 mm x 40 mm kommt über 1 K/W nicht hinaus. Die Wandisolierung habe jetzt eine Widerstand von 1,5 K/W, der Gesamtwiderstand liegt also bei 0,6 K/W und 20 kann durch eine noch so gute Wandisolierung nur auf 1 K/W gesteigert werden. Dagegen erhöht die Isolierung des Peltierelements auf der Badseite durch eine 3 mm starke PVC-Platte der Größe 40 mm x 80 mm seinen Wärmewiderstand auf 7 K/W. Die Raumseite wird aber weiterhin durch einen großen Kühlkörper und intensiven Lüfter so gut wie möglich auf Raumtemperatur gehalten. Jetzt beträgt der Gesamtwärmewiderstand 1,2 K/W. Diese zusätzliche Isolierung des Peltierelements beschränkt allerdings den aus dem Bad pumpbaren Wärmestrom auf etwa 5 W, weil die Temperaturdifferenz über der Isolationsplatte 6 K/W · 5 W = 30 K beträgt. Wenn im Bad eine Temperatur von 20 °C herrscht, befindet sich die kalte Seite des Peltierelements auf -10 °C, während sich seine warme Seite, bedingt durch den Wärmewiderstand des Kühlkörpers, auf twa 25 °C befindet. Um bei einer Temperaturdifferenz von 35 K noch einen Wärmestrom von 5 W pumpen zu können, ist daher

gegebenenfalls ein Parallelbetrieb von zwei oder mehreren Peltierelementen erforderlich.

- 5 **Ausbildungsformen der Erfindung** zum weiterführenden Verständnis des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten und einer Vorrichtung zur Verfahrensdurchführung werden nachfolgend anhand der schematischen Figuren näher erläutert.

Dabei zeigt :

10

- Figur 1** ein Flussdiagramm für das erfindungsgemäße Verfahren,
- Figur 2** ein Energieschema für eine Störgrößenausregelung mit dem jetzt verwendeten Regelparameter „Temperaturdrift“ und zum Vergleich mit dem bekannten Regelparameter „Temperatur“
- 15 und
- Figur 3** ein Blockschema für eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In **Figur 1** sind die für das erfindungsgemäße Verfahren typischen Schritte in 20 einem Wirkfluss dargestellt. Zunächst wird mit Standard-Seewasser **SSW** mit dem **K₁₅**-Wert eine Standard-Kalibrierung durchgeführt. Der Kalibrierdurchlauf entspricht in seinem Ablauf dem unten beschriebenen eigentlichen Messdurchlauf. Haben drei Messungen des Salzgehaltes **S** hintereinander den gleichen Wert **S_{S1} = S_{S2} = S_{S3}**, dann ist der Kalibriervorgang erfolgreich 25 abgeschlossen. Der Brückenabgleich erfolgt selbsttätig. Eine Statusmeldung und das Ergebnis werden an einen **PC** weitergegeben. Gleichzeitig wird beim Kalibrieren der Formfaktor **FF** der Messzelle **MC** und ein gegebenenfalls vorhandener Kalibrierfehler **KF** eines verwendeten Thermometers implizit berücksichtigt. Solange die Messfehler klein sind, ist ihre Zusammenfassung in 30 einem Formfaktor zulässig.

Im anschließenden Messdurchlauf wird eine **PROBE** zunächst durch ein heiz- und kühlbares Vorbad **PB** zur Anpassung der Probentemperatur ϑ_p an die Badtemperatur ϑ_B und danach in eine Messzelle **MC** geleitet, die in einem größeren Wasserbad **WB** angeordnet ist. In der Messzelle **MC** wird die
5 elektrische Leitfähigkeit κ gemessen und der Wert dem **PC** zugeleitet. Danach wird die Messzelle **MC** über Druckluft geleert, mit destilliertem Wasser gereinigt und mit einer neuen **PROBE** befüllt. Die Verteilung der einzelnen Stoffflüsse erfolgt über ein vom **PC** steuerbares Vierwegeventil **FV**. Der Messdurchlauf kann ständig wiederholt werden. In bestimmten Zeitabständen
10 wird automatisch ein erneuter Kalibrierungsvorgang eingeschoben.

Während der Messung der elektrischen Leitfähigkeit κ wird ständig die Badtemperatur ϑ_B gemessen und daraus vom **PC** unter Berücksichtigung der Zeit t zwischen zwei Messungen eine Temperaturdrift α berechnet. Dabei wird
15 zulässig vorausgesetzt, dass die Badtemperatur ϑ_B mit der Probentemperatur ϑ_p in der Messzelle **MC** bis auf einen beliebig klein vorgebbaren Schleppfehler $\Delta\vartheta$ übereinstimmt. Der Betrag der Temperaturdrift α muss unterhalb eines vorgegebenen erlaubten Maximalwerts α_{max} liegen, um keinen Regelausgleich
hervorzurufen. Kurz vor Erreichen des erlaubten Maximalwerts α_{max} der
20 Temperaturdrift wird automatisch über einen Rührpropeller **Q** ein mittlerer Wärmestrom P_{Hm} (einschließlich der kinetischen Rührerleistung P_R) zur Ausregelung des gesamten, das Wasserbad beeinflussenden Wärmestroms P_{ges} einschließlich des Wärmestroms aus der Umgebung P_i und einer Kühlleistung P_K bis auf einen Restwärmestrom P_{rest} verändert. Der
25 Restwärmestrom P_{rest} darf einen vorgegebenen, maximalen Restwärmestrom $P_{restmax}$ nicht überschreiten. Ansonsten greift die Regelung ein.

Der Regelparameter ist also die Temperaturdrift α , die in Bezug zu der vorgegebenen maximal erlaubten Temperaturdrift α_{max} gesetzt wird. Die
30 maximal erlaubte Temperaturdrift α_{max} berechnet sich als Quotient aus dem vorgegebenen maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{max}$ zwischen Bad- und

Probentemperatur ϑ_B , ϑ_P und der beim Bau der Messzelle MC ermittelten Zeitkonstanten τ ($\alpha_{\max} = \Delta\vartheta_{\max}/\tau$). Die Stellgröße im Regelkreis ist die Heizleistung P_H , die über den Rührpropeller Q in das Wasserbad WB eingebracht wird, und die Störgröße ist die Summe aller auftretenden 5 Wärmeströme P_{ges} .

Aus den gemessenen Werten für die Temperatur ϑ_B des Wasserbades WB und für die Leitfähigkeit κ der eingefüllten PROBE wird abschließend mit einem in der Ozeanographie gebräuchlichen Rechenprogramm nach der UNESCO-10 Formel der Salzgehalt S der PROBE berechnet. Der berechnete Wert und Störungen im Verfahrensablauf werden optisch angezeigt.

Der Figur 2 ist ein zum jeweiligen Regelvorgang gehöriges Energieschema zu entnehmen. Um die beim erfindungsgemäßen Verfahren mit dem LRM 15 optimale Energiebilanz (in der Figur unten) zeigen zu können, ist zum Vergleich auch die Energiebilanz bei dem bekannten Verfahren mit dem AS 8400 dargestellt (in der Figur oben). Über einer Zeitachse t sind die Wärmeströme in das Wasserbad und die Wärmeströme aus dem Wasserbad als Flächen bis zu Grenzkurven dargestellt. Zu Zeitpunkten t_{x1} und t_{x2} treten 20 sprungartig größere Störungen durch Wärmeflüsse P_I aus der Umgebung ein, die eine Ausregelung erforderlich machen. Beispielsweise tritt zum Zeitpunkt t_{x1} ein Mensch als Wärmequelle an das Wasserbad, zum Zeitpunkt t_{x2} wird eine Tür geöffnet und Wärme kann aus dem Raum entweichen. Bei beiden Regelverfahren ist die Kühlleistung immer konstant. Bei AS 8400 ist auch die 25 Rührerleistung P_R konstant und eine zusätzliche Heizleistung P_H tritt auf. Diese wird durch zweipunktgeregelte Heizlampen eingebracht. Beim LRM erfolgt die Ausregelung der Störung durch eine zur Rührerleistung P_R zusätzliche Heizleistung P_H durch die steuerbare Drehzahlregelung des Rührerquirls Q. Deutlich ist beim AS 8400 der sägezahnartige Verlauf der 30 Wasserbadtemperatur ϑ_B zu erkennen, der darauf ausgerichtet ist, eine konstante Wasserbadtemperatur ϑ_B als Regelparameter einzuhalten. Dagegen

zeigt die Wasserbadtemperatur ϑ_B beim LRM einen weitgehend kontinuierlichen Verlauf. Sofern die Temperaturdrift α ihren zulässigen Maximalwert nicht überschreitet ist eine weitere Anpassung der Rührerleistung P_R nicht erforderlich. Die bekannt aufwendige Konstanthaltung der Badtemperatur ϑ_B entfällt beim LRM. Bei den eingetragenen Zeitpunkten für Kalibrierungen K_{t1}, K_{t7} und Messungen $M_{t2..M_{t6}}$ ist deutlich zu sehen, wie sehr die Wasserbad- bzw. Probentemperatur ϑ_B, ϑ_P beim Stand der Technik von der implizit vorausgesetzten Temperatur abweichen kann, während sie beim erfindungsgemäßen Verfahren jedesmal bis auf den maximal zulässigen Schleppfehler $\Delta\vartheta_{max}$ gemessen wird und direkt in die Formelberechnung des Salzgehaltes S eingeht. Die dadurch erreichte sehr viel höhere Messgenauigkeit ist offensichtlich.

In Figur 3 ist ein Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz LRM als bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Das LRM weist ein Wasserbad WB und ein separates Vorbad PB auf. Im Vorbad PB, das über ein Peltierelement PE sowohl heiz- als auch kühlbar ist, befindet sich ein Vorwärmekörper PWT zum Temperaturangleich zwischen einer PROBE, die aus einer Probenflasche B entnommen wird (oder Standard-Seewasser SSW zur Kalibrierung aus einer Ampulle A), und dem Wasserbad WB. Im Wasserbad WB ist hinter einem Hauptwärmekörper WT eine Messzelle MC angeordnet. Diese weist vier Streifenelektroden SE zur Messung der veränderlichen Strom- und Spannungsgrößen auf. Fast alle Stoffflüsse werden von einer Dosierpumpe DP gefördert und strömen über Schläuche T über ein Vierwegeventil FV als Verteiler. Zur Entleerung der Messzelle MC erforderliche Druckluft wird von einer Membranpumpe MP bedarfsweise erzeugt und über ein Zweiwegeventil TV in die Messzelle MC geschleust. In der Messzelle MC wird von einem PC, mit dem der gesamte Verfahrensablauf automatisch gesteuert wird, an einer nicht weiter dargestellten vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke die elektrische Leitfähigkeit κ gemessen. Weiterhin sind im Wasserbad WB ein

Präzisionsthermometer **TM** zur Messung der Wasserbadtemperatur ϑ_B und ein drehzahlregelbarer Rührpropeller **Q** mit einem Schiffsschraubenpropeller **SP** zur Regelung der Temperaturdrift α über die mittlere eingebrachte Heizleistung P_{Hm} angeordnet. Im dargestellten Ausführungsbeispiel handelt es sich um das 5 kommerziell erhältliche Thermometer „SBE3plus“ der Firma „Seabird“, das aufgrund seiner Stabilität weniger als 1 mK über ein Jahr driftet und die gestellten Anforderungen problemlos bewältigt. Der Rührporpeller **Q** hat einen außerhalb des Wasserbades angeordneten Elektromotor **EM** und arbeitet gegen ein beständig kühlendes Peltierelement **PE**, das zur Erhöhung des 10 Wärmewiderstandes **R** ebenso wie das Wasserbad **WB** mit einer Isolierung **I** versehen ist.

Im gewählten Ausführungsbeispiel hat der Rührpropeller **Q** einen Leistungsbereich zwischen 3 W und 5 W und damit einen Arbeitspunkt bei 15 4 W. Unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen Temperatur und Wärmestrom ($d\vartheta/dt = P/C_w$) und der vorgegebenen Grenz- und Materialwerte kann dann die Wärmestrombilanz mit ± 1 W ausgeglichen werden. Wenn man 0,5 W für den Probenwärmestrom P_p reserviert, darf die Umgebungs-temperatur ϑ_L jetzt 1 K von der Wasserbadtemperatur ϑ_B abweichen, ohne dass die Temperaturdrift α unzulässig hohe Werte annimmt. Bei diesen Werten ergibt sich ein Gesamtwärmewiderstand von 2 K/W. Wenn die Isolierung **I** von 20 Peltierelement **PE** und Wärmetauscher **WT** einen Widerstand von 7 K/W hat, wird für die Badisolierung ein Widerstand von 2,8 K/W gefordert. Dazu muss gegebenenfalls der Widerstandswert entsprechend erhöht werden.

25

Aus der oben genannten Beziehung kann unter Vorgabe der maximal zulässigen Temperaturdrift $\alpha_{max} = d\vartheta/dt$ und Kenntnis der resultierenden Wärmekapazität C_{wb} des Wasserbades **WB** ($V_w \cdot C_{ws}$) der tolerierbare Restfehler des auszubalancierenden Wärmestroms P_{rest} errechnet werden. 30 Beispielsweise ergibt sich für in $\alpha_{max} = 7 \mu\text{K/s}$ und ein $C_{wb} = 67 \cdot 10^3 \text{ Ws/K}$ für ein Wasserbad mit $V_w = 16 \text{ l}$ Volumen bei einem spezifisch n C_{ws} -Wert für

Wasser von $4,2 \cdot 10^3 \text{ Ws/(1K)}$ eine Leistung $P_{\text{rest}} = 0,47 \text{ W}$. Bei einem verbesserten Wärmewiderstand $R_{\text{WI}} = 1,2 \text{ K/W}$ des Wasserbades kann gemäß der Beziehung $\Delta\vartheta = R \cdot P$ jetzt die Umgebungstemperatur ϑ_L um $0,56 \text{ K}$ von der Badtemperatur ϑ_B abweichen, ohne dass die Regelung eingreifen
5 müsste.

Formel- und Bezugszeichenliste

10	A	Ampulle
	B	Probenflasche
	C_{WB}	Wärmekapazität des Wasserbades
	C_w	Wärmekapazität
	C_{ws}	spezifische Wärmekapazität
15	DP	Dosierpumpe
	EM	Elektromotor
	FF	Formfaktor
	I	Isolierung
	K₁₅	Standard-Wert
20	KF	Kalibrierfehler
	K_{t1/2}	Kalibrierzeitpunkte
	LRM	Leitfähigkeits-Referenz-Messplatz
	M_{t2..6}	Messzeitpunkte
	MC	Messzelle
25	MP	Membranpumpe
	PB	Vorbad
	PC	Personal Computer
	PE	Peltierelement
	P_{ges}	gesamter Wärmestrom
30	P_H	Heizleistung
	P_{Hm}	mittlerer Heizwärmestrom

P_I	Wärmestrom aus der Umgebung
P_K	Kühlleistung
P_P	Wärmestrom durch die Probe
P_R	kinetische Rührleistung
5 P_{rest}	Restwärmestrom
$P_{restmax}$	maximaler Restwärmestrom
P_W	Wärmestrom
PROBE	Flüssigkeitsprobe
PWT	Vorwärmtauscher
10 Q	Rührpropeller
R	Wärmewiderstand
S	Salzgehalt
$S_{s1,s2,s3}$	Einzelmessung
SE	Streifenelektrode
15 SP	Schiffsschraubenpropeller
SSW	Standard-Seewasser
t	Zeit
T	Schlauch
TM	Thermometer
20 t_v	Zeitintervall Füllen/Messen
TV	Zweiwegeventil
FV	Vierwegeventil
WB	Wasserbad
WT	Wärmetauscher
25	
ϑ_P	Probentemperatur
ϑ_B	Badtemperatur
$\Delta\vartheta_{max}$	maximal zulässiger Messfehler
30 α	Temperaturdrift
α_{max}	maximal erlaubte Temperaturdrift

κ elektrische Leitfähigkeit
 τ Zeitkonstante der Messzelle

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardisierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - 10 die aktuelle Wasserbadtemperatur (ϑ_B) als Äquivalent für die Probentemperatur (ϑ_P) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ($\Delta\vartheta_{max}$) zwischen Wasserbad- und Probentemperatur (ϑ_B, ϑ_P) und der
 - 15 Regelparameeter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ($\alpha = \Delta\vartheta_B/t$) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) ist, deren erlaubter Maximalwert (α_{max}) als Quotient ($\alpha_{max} = \Delta\vartheta_{max}/\tau$) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ($\Delta\vartheta_{max}$) und einer Zeitkonstanten (τ) der Messzelle (MC) für einen Temperaturausgleich zwischen
 - 20 dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist.

2. Messverfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

- der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift (α_{max}) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme (P_{\pm}) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses (P_{rest}) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ($P_{restmax}$) nicht übersteigt.

3. Messverfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Wasserbadtemperatur (ϑ_B) mittels des resultierenden Restwärmeflusses (P_{rest}) ungefähr mit einer Abweichung von $\pm 1K$ auf der mittleren
5 Umgebungstemperatur gehalten wird.
4. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Energieeintrag in das Wasserbad (WB) durch das Rühren (P_R) auch zu
10 seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung (P_H)
ausgenutzt wird.
5. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 der Wärmewiderstand (R) der Außenisolierung (I) des Wasserbades (WB)
hoch ist.
6. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 der Wärmewiderstand (R) der Wasserbadkühlung (PE) auf der Badseite hoch
ist.
7. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Temperatur der Flüssigkeitsprobe (ϑ_P) in einem getrennt geregelten Vorbad
(PB) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) angeglichen wird.
8. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
30 **dadurch gekennzeichnet, dass**

der Messablauf automatisch und computergestützt (PC) abläuft und der Salzgehalt (S) der Flüssigkeitsprobe (PROBE) aus den gemessenen Werten für Temperatur (ϑ_B) und Leitfähigkeit (κ) nach der UNESCO-Formel berechnet wird.

5

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardisierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe, die aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und einer Regeleinrichtung zur Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8 mit,

15 **dadurch gekennzeichnet, dass**

zur direkten Messung der aktuellen Wasserbadtemperatur ($\Delta\vartheta_B$) ein Präzisionsthermometer (TM) im Wasserbad vorgesehen ist, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist.

20

10. Messvorrichtung nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Präzisionsthermometer (TM) mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet ist.

25

11. Messvorrichtung nach Anspruch 9 oder 10,

30 **dadurch gekennzeichnet, dass**

der zum Rühren und Heizen des Wasserbades (WB) vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller (Q) mit einem schiffsschraubenähnlichen Rührblatt (SP) mit hohem hydrodynamischen Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades (WB)
5 angeordneten Elektromotor (EM) antreibbar ist.

12. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
in der Wandung des Wasserbades (WB) mindestens ein Peltierelement (PE)
10 angeordnet ist, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad (WB) eine thermische
Isolation (I) aufweist.
13. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Messzelle (MC) ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden
(SE) aufweist.
14. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 ein separates regelbares Vorbad (PB) mit einem Vorwärmetauscher (PWT) zur
Temperierung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) vorgesehen ist.
15. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwege-
ventil (FV) mit Zugängen zu einer Ampulle (A) mit Standardseewasser (SSW),
zu einer Flasche (B) mit Probenwasser (PROBE) sowie zu einer
Reinigungswasser- und einer Luftleitung (H_2O, Air) vorgesehen ist.
- 30 16. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass

zum Entleeren der Messzelle (MC) eine Membranpumpe (MP) vorgesehen ist.

17. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 16,

dadurch gekennzeichnet, dass

5 zum Befüllen der Messzelle (MC) eine Dosierpumpe (DP) vorgesehen ist.

18. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine Recheneinheit (PC) zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und

10 Ergebnisspeicherung vorgesehen ist.

19. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 18,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) an einer

15 vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt.

20. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 19,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/3

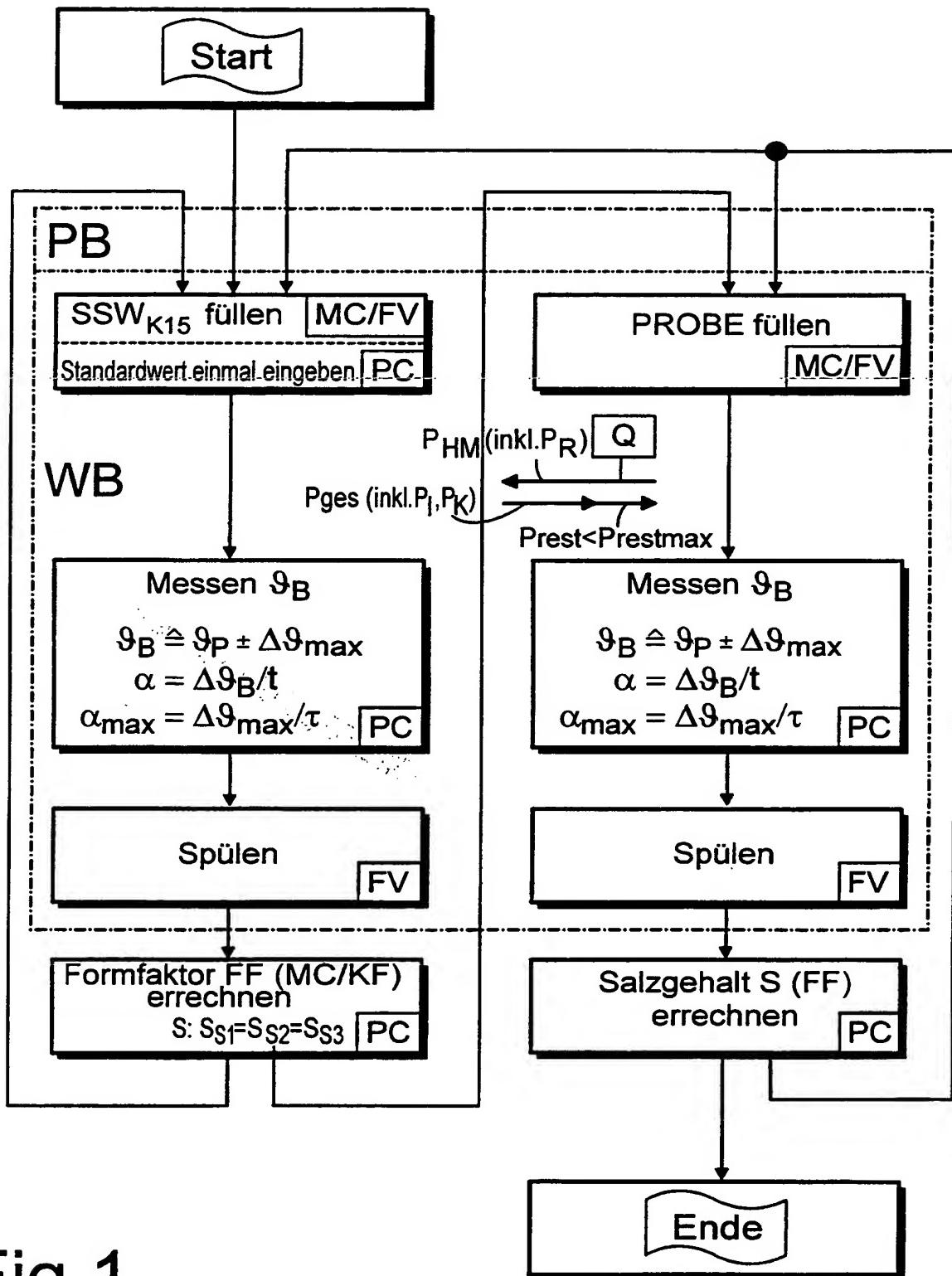


Fig.1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/3

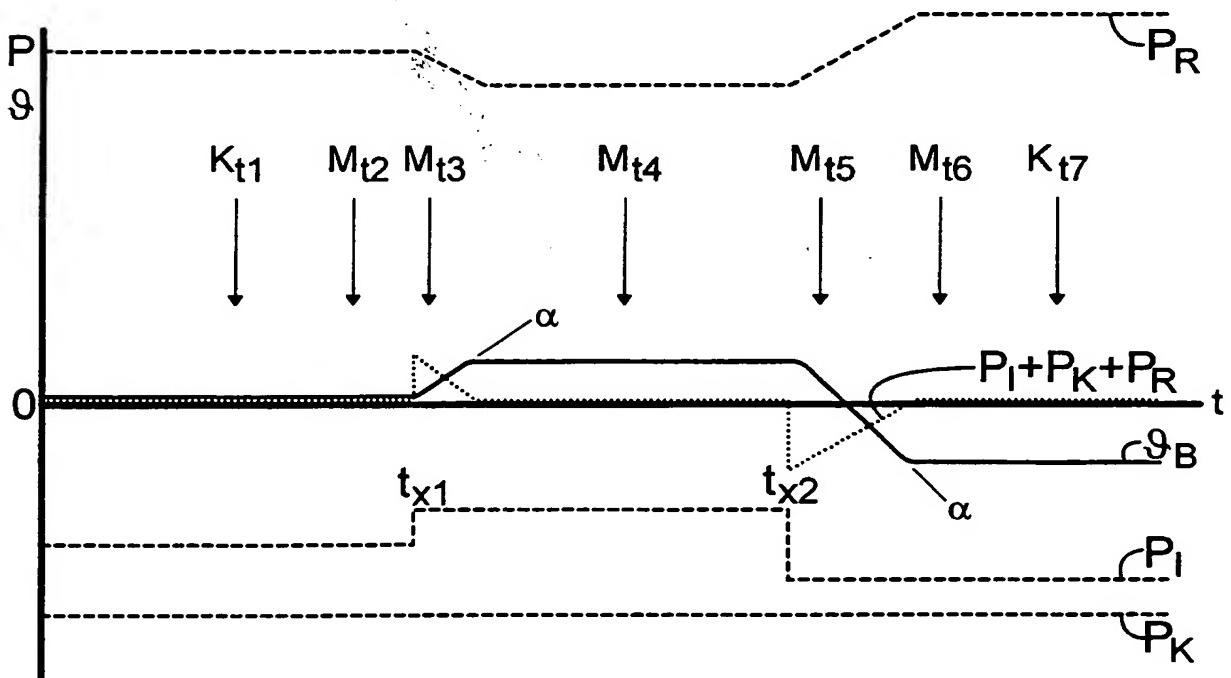
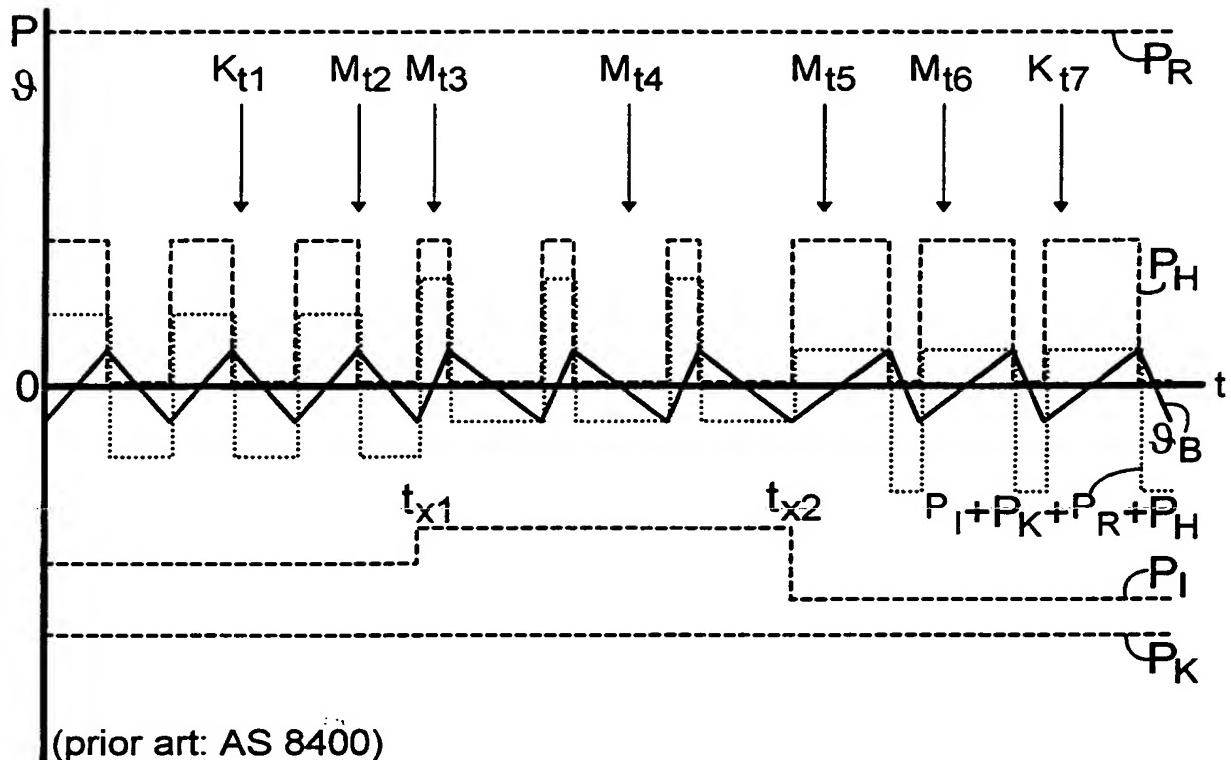


Fig.2

THIS PAGE BLANK (ISPT0)

3/3

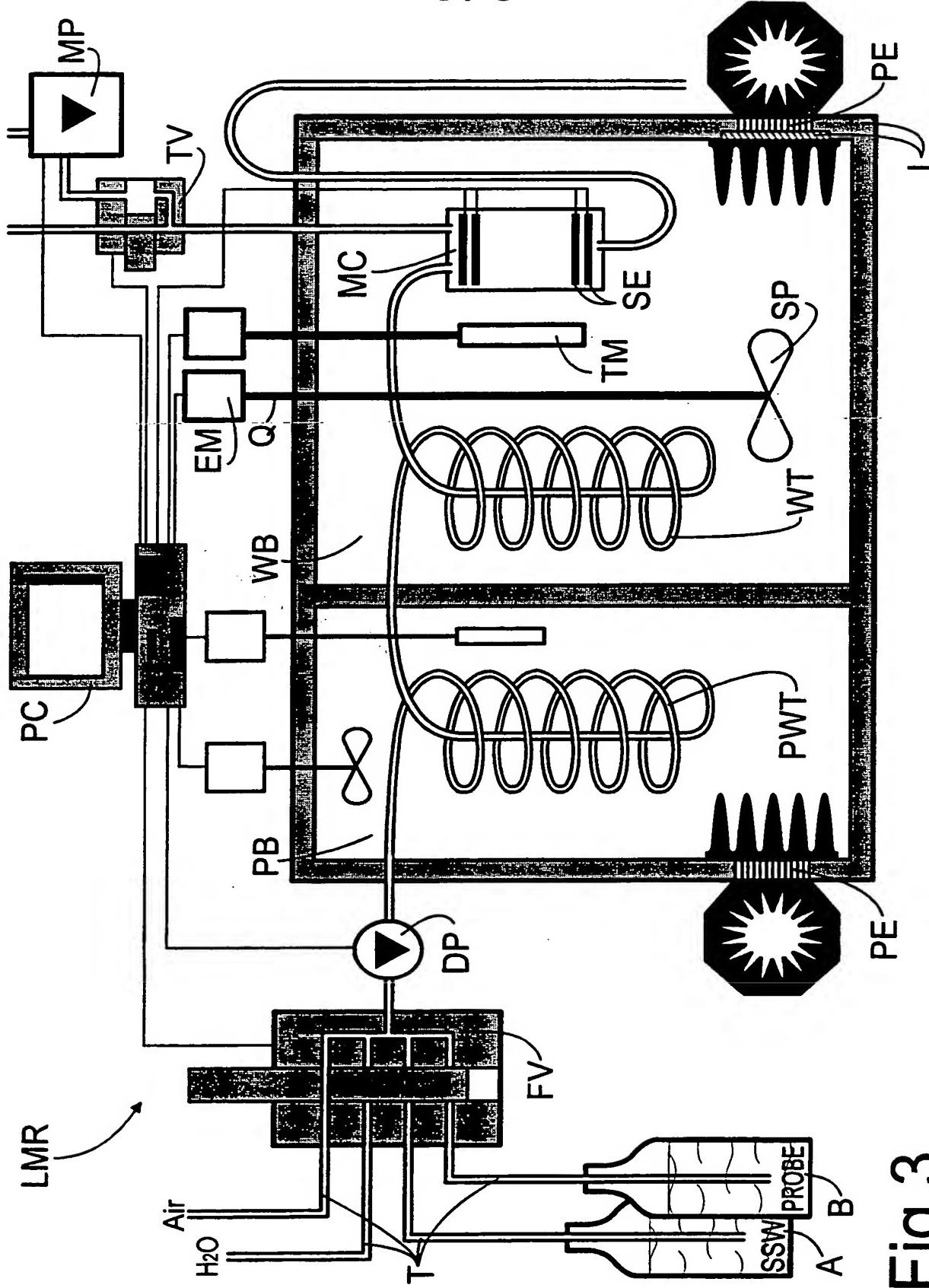


Fig. 3

THIS PAGE BLANK (uspto)

INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

in ~~deutsches~~ Aktenzeichen**PCT/DE 00/01313**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3963979 A	15-06-1976	CA 1011396 A	31-05-1977
US 4672322 A	09-06-1987	KEINE	
JP 04110760 A	13-04-1992	JP 2853302 B	03-02-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ~~aus~~ ~~aus~~ Aktenzeichen

PCT/DE 00/01313

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 GO1N27/07 GO1N33/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestpräzilstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) :
IPK 7 G01N G01R G05D B01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfikat gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsumierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 963 979 A (DAUPHINEE THOMAS M) 15. Juni 1976 (1976-06-15) Spalte 1, Zeile 27 - Spalte 2, Zeile 36; Abbildung 1 Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 50; Abbildung 5 _____ -/-/	1-6, 8-13, 15-17, 19,20

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendeadatum des internationalen Rechercheantritts

27. September 2000

05/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bewillmächtigter Bediensteter

Strohmayer, B

INTERNATIONALER ~~RECHERCHEN~~BERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01313

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BIANCHI H ET AL: "A CELL FOR THE STUDY OF THE ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY AT HIGH TEMPERATURE IN AQUEOUS SOLUTIONS" REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, Bd. 64, Nr. 6, 1. Juni 1993 (1993-06-01), Seiten 1636-1640, XP000380701 ISSN: 0034-6748 Kapitel "I. INTRODUCTION" und "III. TEMPERATURE CONTROL" sowie Abbildungen 1,2 und 3 ----	1-3,5, 7-10, 13-20
A	US 4 672 322 A (GRATTEAU JACK E ET AL) 9. Juni 1987 (1987-06-09) Zusammenfassung; Abbildungen 1-3,5 Spalte 1, Zeile 37 - Zeile 52 Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 9 Spalte 4, Zeile 49 - Spalte 5, Zeile 2 ----	1-3,9, 10,12, 13,15-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 357 (P-1395), 31. Juli 1992 (1992-07-31) & JP 04 110760 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORP), 13. April 1992 (1992-04-13) Zusammenfassung; Abbildungen 1-3 ----	1-3, 5-10, 13-20
A	FRACASSI DA SILVA J A ET AL: "DEVELOPMENT OF A DIGITAL CONDUCTIVITY METER WITH FREQUENCY RESPONSE FOR REMOTE MONITORING" INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY, US, J.E. WAMPLER, Bd. 26, Nr. 4, 1. September 1998 (1998-09-01), Seiten 409-420, XP000776683 ISSN: 1073-9149 Zusammenfassung Seite 411, Absatz 2 Seite 416, Absatz 1 -----	1,2,9,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3963979 A	15-06-1976	CA 1011396 A	31-05-1977
US 4672322 A	09-06-1987	NONE	
JP 04110760 A	13-04-1992	JP 2853302 B	03-02-1999

THIS PAGE BLANK (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/DE 00/01313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BIANCHI H ET AL: "A CELL FOR THE STUDY OF THE ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY AT HIGH TEMPERATURE IN AQUEOUS SOLUTIONS" REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, vol. 64, no. 6, 1 June 1993 (1993-06-01), pages 1636-1640, XP000380701 ISSN: 0034-6748 Kapitel "I. INTRODUCTION" und "III. TEMPERATURE CONTROL like figures 1.2 und 3 ---	1-3, 5, 7-10, 13-20
A	US 4 672 322 A (GRATTEAU JACK E ET AL) 9 June 1987 (1987-06-09) abstract; figures 1-3, 5 column 1, line 37 - line 52 column 2, line 64 - column 3, line 9 column 4, line 49 - column 5, line 2 ---	1-3, 9, 10, 12, 13, 15-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 357 (P-1395), 31 July 1992 (1992-07-31) & JP 04 110760 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORP), 13 April 1992 (1992-04-13) abstract; figures 1-3 ---	1-3, 5-10, 13-20
A	FRACASSI DA SILVA J A ET AL: "DEVELOPMENT OF A DIGITAL CONDUCTIVITY METER WITH FREQUENCY RESPONSE FOR REMOTE MONITORING" INSTRUMENTATION SCIENCE & TECHNOLOGY, US, J.E. WAMPLER, vol. 26, no. 4, 1 September 1998 (1998-09-01), pages 409-420, XP000776683 ISSN: 1073-9149 abstract page 411, paragraph 2 page 416, paragraph 1 -----	1, 2, 9, 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/DE 00/01313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/07 G01N33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N G01R G05D B01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 963 979 A (DAUPHINEE THOMAS M) 15 June 1976 (1976-06-15) column 1, line 27 -column 2, line 36; figure 1 column 4, line 12 - line 50; figure 5 -/- 	1-6, 8-13, 15-17, 19,20

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 27 September 2000	Date of mailing of the international search report 05/10/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Strohmayer, B

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

47

Applicant's or agent's file reference AWI11/0499WO	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/DE00/01313	International filing date (day/month/year) 26 April 2000 (26.04.00)	Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G01N 27/07		
Applicant STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- UND MEERESFORSCHUNG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
- This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of 5 sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
- I Basis of the report
 - II Priority
 - III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV Lack of unity of invention
 - V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
 - VI Certain documents cited
 - VII Certain defects in the international application
 - VIII Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY 10 2002
2800 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 28 November 2000 (28.11.00)	Date of completion of this report 09 August 2001 (09.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01313

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:*** the international application as originally filed the description:

pages _____ 1-32 _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages 1-19 _____, filed with the letter of 03 July 2001 (03.07.2001)

 the drawings:

pages 1/3-3/3 _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is: the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).**3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:** contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.**4. The amendments have resulted in the cancellation of:** the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____**5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).****

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/DE 00/01313

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A1 = US-A-3 963 979

A5 = Da Silva et al.: "DEVELOPMENT OF ..." in Inst. Sci. & Tech., 26(4), 409-420 (1998)

The subject matter of Claim 1 is novel and inventive.

A1 and the similar brochure "Laboratory Salinometer - Autosal - Model 8400 A" disclose a method according to the preamble. The bath temperature is set at a preset value, that is, the bath temperature is measured and, if the value differs greatly from the nominal value, it is heated or cooled until the value is once again close to the nominal value.

Problem: The regulating tolerance, that is, the temperature fluctuation range about the nominal value is so great that measuring accuracy is impaired.

Solution: The water bath temperature is not set at a fixed value but the temperature variation is set at zero, that is, when the difference between two successively measured temperature values is too great, the bath is heated or cooled until the difference between two successively measured temperature values is again close to zero. Since

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the temperature variation of the water bath over time is a measure of the difference in temperature between the bath and the sample and this temperature variation is set at zero and is thus always less than a given maximum difference, the difference in temperature between the bath and the sample is always small and the water bath temperature is thus a precise measure of the sample temperature.

Inventive step: It would be obvious to replace a temperature-regulated bath by a simple measurement of the sample temperature and calculate the salt content as a function of the sample temperature measured (see, for example, A5, page 411, paragraph 2). However, it is not obvious to regulate the bath temperature in the manner described: contrary to keeping the temperature constant in the conventional manner, as practised in A1, the claimed setting of the temperature variation at zero takes account of a - albeit slow - drift in the sample and bath temperatures (page 6, line 8 ff. of the application). However, since the bath temperature represents a precise measure of the sample temperature, the salt content can be calculated exactly.

For similar reasons, the subject matter of independent device Claim 8 is also novel and inventive.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts AWI11/0499WO	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/01313	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 26/04/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/04/1999
Annehmer STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- ...		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
- wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieser internationalen Recherchenberichts in Stellungnahme vorlegen.

6. Folgend Abbildung der Zeichnung n ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 3

- wie vom Annehmer vorgeschlagen
- weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- k in der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PA JT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year)
25 January 2001 (25.01.01)

To:
Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

International application No.
PCT/DE00/01313

Applicant's or agent's file reference
AWI11/0499WO

International filing date (day/month/year)
26 April 2000 (26.04.00)

Priority date (day/month/year)
30 April 1999 (30.04.99)

Applicant

OHM, Klaus

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 November 2000 (28.11.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

R. Forax

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (uspto)

57

**VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 13 AUG 2001
WIPO
PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts AWI11/0499WO	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01313	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 26/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G01N27/07		
Anmelder STIFTUNG ALFRED-WEGENER-INSTITUT FÜR POLAR- ...		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 28/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Strohmayer, B Tel. Nr. +49 89 2399 2669



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01313

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*): **Beschreibung, Seiten:**

1-32 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 eingegangen am 03/07/2001 mit Schreiben vom 02/07/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01313

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1.19
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-19
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-19
	Nein: Ansprüche

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

THIS PAGE BLANK (uspto)

A1=US3963979

A5=Da Silva et al.: "DEVELOPMENT OF ..." in Inst.Sci.&Tech., 26(4), 409-420 (1998)

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist neu und erforderlich:

A1 sowie die ähnliche Broschüre "Laboratory Salinometer - Autosal - Model 8400 A" offenbaren ein Verfahren gemäss Oberbegriff. Die Temperatur des Bades wird auf einen festen vorgegebenen Wert geregelt, d.h. die Badtemperatur wird gemessen und wenn der Wert zu stark vom Sollwert abweicht, wird geheizt oder gekühlt, bis der Wert wieder nahe am Sollwert liegt.

Problem: die Regelungstoleranz, d.h. die Schwankungsbreite der Temperatur um den Sollwert herum ist so gross, dass die Messgenauigkeit beeinträchtigt wird.

Lösung: die Temperatur des Wasserbades wird nicht auf einen festen Wert geregelt, sondern die Temperaturänderung wird auf Null geregelt, d.h. wenn der Temperaturunterschied zwischen zwei nacheinander gemessenen Temperaturwerten zu hoch ist, wird geheizt oder gekühlt, bis der Temperaturunterschied zwischen zwei nacheinander gemessenen Temperaturwerten wieder nahe Null ist. Da die zeitliche Temperaturänderung des Wasserbades ein Mass für den Temperaturunterschied zwischen Bad und Probe ist und diese Temperaturänderung auf Null geregelt wird und somit immer kleiner als ein gewisser Maximalunterschied ist, ist auch der Temperaturunterschied zwischen Bad und Probe immer klein und die Temperatur des Wasserbades somit ein genaues Mass für die Temperatur der Probe.

Erforderliche Tätigkeit: naheliegend wäre es, ein temperaturgeregeltertes Bad durch eine blosse Messung der Temperatur der Probe zu ersetzen und den Salzgehalt in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur der Probe zu berechnen (siehe etwa A5, S.411, 2.Absatz). Nicht naheliegend ist es jedoch, die Temperatur des Bades in besagter Weise zu regeln: entgegen der üblichen Konstanthaltung der Temperatur, wie sie in A1 praktiziert wird, nimmt die beanspruchte Regelung der Temperaturänderung auf Null eine - wenn auch langsame - Drift der Temperatur von Probe und Bad in Kauf (Anmeldung, S.6,Z.8ff). Da die Temperatur des Bades jedoch ein genaues Mass für die Probentemperatur darstellt, ist eine genaue Berechnung des Salzgehalts möglich.

THIS PAGE BLANK (SSTC)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01313

Aus analogen Gründen ist auch der Gegenstand des unabhängigen
Vorrichtungsanspruchs 8 neu und erfinderisch.

THIS PAGE BLANK (uspto)

Reinschrift der geänderten Patentansprüche 1 bis 19

(treten an die Stelle der ursprünglichen Ansprüche 1 bis 20)

5

1. Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardisierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten Flüssigkeitsprobe in einer Messzelle, die in einem beständig gekühlten und mechanisch gerührten sowie heizbaren und nach außen isolierten Wasserbad angeordnet ist, unter regelparametrischer Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse im Wasserbad,

10

dadurch gekennzeichnet, dass

die aktuelle Wasserbadtemperatur (ϑ_B) als Äquivalent für die Probentemperatur (ϑ_P) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung

15

eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ($\Delta\vartheta_{max}$) zwischen Wasserbad- und Probentemperatur (ϑ_B, ϑ_P) und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ($\alpha = \Delta\vartheta_B/t$) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) ist, deren erlaubter

20

Maximalwert (α_{max}) als Quotient ($\alpha_{max} = \Delta\vartheta_{max}/\tau$) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ($\Delta\vartheta_{max}$) und einer Zeitkonstanten (τ) der Messzelle (MC) für einen Temperaturausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist, wobei der erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift (α_{max}) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme (P_{\pm}) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses (P_{rest}) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ($P_{restmax}$) nicht übersteigt.

25

30

**THIS PAGE IS
BLANK**

- 2. Messverfahren nach Anspruch 1,**
dadurch gekennzeichnet, dass
die Wasserbadtemperatur (ϑ_B) mittels des resultierenden Restwärmeflusses (P_{rest}) ungefähr mit einer Abweichung von $\pm 1K$ auf der mittleren
5 Umgebungstemperatur gehalten wird.
- 3. Messverfahren nach Anspruch 2 oder 3,**
dadurch gekennzeichnet, dass
der Energieeintrag in das Wasserbad (WB) durch das Röhren (P_R) auch zu
10 seiner schnellen und verzögerungsarmen, regelbaren Erwärmung (P_H)
ausgenutzt wird.
- 4. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,**
dadurch gekennzeichnet, dass
15 der Wärmewiderstand (R) der Außenisolierung (I) des Wasserbades (WB) hoch
ist.
- 5. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,**
dadurch gekennzeichnet, dass
20 der Wärmewiderstand (R) der Wasserbadkühlung (P_E) auf der Badseite hoch
ist.
- 6. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,**
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Temperatur der Flüssigkeitsprobe (ϑ_P) in einem getrennt geregelten Vorbad
(PB) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) angeglichen wird.
- 7. Messverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,**
dadurch gekennzeichnet, dass
30 der Messablauf automatisch und computergestützt (PC) abläuft und der
Salzgehalt (S) der Flüssigkeitsprobe (PROBE) aus den gemessenen Werten für
Temperatur (ϑ_B) und Leitfähigkeit (κ) nach der UNESCO-Formel berechnet wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flüssigkeiten durch standardisierte Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einer temperierten
- 5 Flüssigkeitsprobe, die aus einer Probenflasche in eine Messzelle überführbar ist, die in einem Wasserbad angeordnet ist, das mit einem Kühl-, einem Rühr- und einem Heizelement sowie mit einem Wärmetauscher ausgerüstet ist und an seiner Wandung eine Außenisolierung aufweist, und einer Regeleinrichtung, innerhalb der die aktuelle Wasserbadtemperatur (ϑ_B) als Äquivalent für die
- 10 Probentemperatur (ϑ_P) mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gemessen wird unter Einbeziehung eines von der geforderten Genauigkeit bei der Salzgehaltsbestimmung (S) festgelegten maximal zulässigen Schleppfehlers ($\Delta\vartheta_{max}$) zwischen Wasserbad- und Probentemperatur (ϑ_B, ϑ_P) und der Regelparameter für die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse die aus
- 15 den Temperaturmessungen ableitbare zeitliche Drift ($\alpha = \Delta\vartheta_B/t$) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) ist, deren erlaubter Maximalwert (α_{max}) als Quotient ($\alpha_{max} = \Delta\vartheta_{max}/\tau$) aus dem maximal zulässigen Schleppfehler ($\Delta\vartheta_{max}$) und einer Zeitkonstanten (τ) der Messzelle (MC) für einen Temperaturausgleich zwischen dem Messzelleninneren und dem Wasserbad (WB) definiert ist, wobei der
- 20 erlaubte Maximalwert der zeitlichen Drift (α_{max}) der Wasserbadtemperatur (ϑ_B) durch einen verzögerungsarmen und schnellen regelbaren Ausgleich der dem Wasserbad (WB) zu- und abfließenden Wärmeströme (P_{\pm}) in einem solchen Maße eingehalten wird, dass der resultierende Betrag des Restwärmeflusses (P_{rest}) einen entsprechend vorgegebenen Maximalwert ($P_{restmax}$) nicht übersteigt,
- 25 wobei zur direkten Messung der aktuellen Wasserbadtemperatur ($\Delta\vartheta_B$) ein Präzisionsthermometer (TM) im Wasserbad vorgesehen ist, das eine Langzeitstabilität von unter 1 mK pro Jahr und eine Zeitkonstante von unter 0,5 s aufweist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. Messvorrichtung nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Präzisionsthermometer (TM) mit temperaturabhängigen Halbleiterwiderständen ausgerüstet ist.

5

10. Messvorrichtung nach Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

der zum Rühren und Heizen des Wasserbades (WB) vorgesehene Rührer als drehzahlsteuerbarer Rührpropeller (Q) mit einem schiffsschraubenähnlichen

10 Rührblatt (SP) mit hohem hydrodynamischen Wirkungsgrad ausgebildet ist, der von einem stufenlos regelbaren und außerhalb des Wasserbades (WB) angeordneten Elektromotor (EM) antreibbar ist.

11. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10,

15 **dadurch gekennzeichnet, dass**

in der Wandung des Wasserbades (WB) mindestens ein Peltierelement (PE) angeordnet ist, das auf seiner Kühlseite im Wasserbad (WB) eine thermisch Isolation (I) aufweist.

20 **12. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11,**

dadurch gekennzeichnet, dass

die Messzelle (MC) ein Volumen im Bereich von 2 ml und Streifenelektroden (SE) aufweist.

25 **13. Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12,**

dadurch gekennzeichnet, dass

ein separates regelbares Vorbad (PB) mit einem Vorwärmekreislauf (PWT) zur Temperierung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) vorgesehen ist.

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 14.** Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
zur Durchführung von Standardkalibrierungen und Messungen ein Vierwege-
ventil (FV) mit Zugängen zu einer Ampulle (A) mit Standardseewasser (SSW),
5 zu einer Flasche (B) mit Probenwasser (PROBE) sowie zu einer
Reinigungswasser- und einer Luftleitung (H_2O, Air) vorgesehen ist.
- 15.** Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
10 zum Entleeren der Messzelle (MC) eine Membranpumpe (MP) vorgesehen ist.
- 16.** Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
zum Befüllen der Messzelle (MC) eine Dosierpumpe (DP) vorgesehen ist.
15
- 17.** Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Recheneinheit (PC) zur Wasserbadregelung, Messablaufsteuerung und
Ergebnisspeicherung vorgesehen ist.
20
- 18.** Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeitsprobe (PROBE) an einer
vollautomatisch selbstabgleichenden Präzisionsbrücke erfolgt.
25
- 19.** Messvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Anzeige für die Erfüllung der Messbedingungen vorgesehen ist.
30

THIS PAGE BLANK (use reverse)

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference AWI 11/0499WO
(if desired) (12 characters maximum)

Box No. I TITLE OF INVENTION Method of Determining the Salt Content of a Liquid and Device for Practicing the Method

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Stiftung
Alfred-Wegener-Institut fuer
Polar- und Meeresforschung
Columbusstrasse
D-27568 Bremerhaven, Germany

This person is also inventor.

Telephone No.
49-471-4831-0

Faxsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

Germany

State (that is, country) of residence:

Germany

This person is applicant all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box for the purposes of:

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Ohm, Klaus
Brakhahnstrasse 5
D-27572 Bremerhaven, Germany

This person is:

applicant only

applicant and inventor

inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Germany

State (that is, country) of residence:

Germany

This person is applicant all designated States all designated States except the United States of America the United States of America only the States indicated in the Supplemental Box for the purposes of:

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

agent common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Alfred-Wegener-Institut
Gewerbliche Schutzrechte, Mr Uwe Kersten
P.O. Box 120161
D-27515 Bremerhaven

Telephone No.

49-471-4831-1594

Faxsimile No.

49-471-4831-1149

Teleprinter No.

Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates | <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia |
| <input type="checkbox"/> AG Antigua and Barbuda | <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka |
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MA Morocco |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BZ Belize | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> MZ Mozambique |
| <input type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> DZ Algeria | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistán |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> IN India | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> ZA South Africa |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | <input type="checkbox"/> |

Check-box reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Box No. VI PRIORITY CLAIM Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 30 04 1999 30 April 1999	199 21 079.9	Germany		
item (2)				
item (3)				

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (*only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office*) identified above as item(s):

(1)

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA)
(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA /

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request	:	3
description (excluding sequence listing part)	:	32
claims	:	5
abstract	:	1
drawings	:	3
sequence listing part of description	:	_____
Total number of sheets	:	44

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. fee calculation sheet
2. separate signed power of attorney
3. copy of general power of attorney; reference number, if any: 685/99AV
4. statement explaining lack of signature
5. priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
6. translation of international application into (language):
7. separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
8. nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
9. other (specify): Copy Prior Application

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application: German

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

Alfred-Wegener-Institut fuer
Polar- und Meeresforschung

Inventor/Applicant US

signed:
Uwe Kersten, DPMA 685/99 AV

signed:
Klaus Ohm

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau:

See Notes to the request form

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/009971

JPO Rec'd E/PTD

30 OCT 2007

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

International Application: PCT/DE00/01313

Filed 26 April 2000

Priority Claimed: 30 April 1999

Inventor: Ohm, Klaus

For: Method of Determining the Salt Content
of a Liquid and Device for Practicing
the Method

**Nineteen (19) Claims Amended under Rule 66 PCT
and Appended to the Preliminary International Search Report
dated 9 August 2001**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claims

1. Method of determining the salinity of liquids by standard calibrated measurements of the electrical conductivity of a heated liquid sample in a measuring cell arranged in a constantly cooled and mechanically stirred as well as heatable water bath which is insulated to the exterior under control parametric consideration of the thermal conditions in the water bath characterized by the fact that the actual temperature (ϑ_B) is measured as an equivalent of the temperature (ϑ_P) of the sample with a high repetitive accuracy and inclusion of a maximum permissible lag error ($\Delta\vartheta_{max}$) between the water bath and sample temperature (ϑ_B , ϑ_P) set by the required accuracy of determining the salinity (S), and that the control parameter for taking into account the thermal conditions is the time-wise drift ($\alpha = \Delta\vartheta_B/t$) of the temperature (ϑ_B) derivable from the temperature measurements, the permissible maximum value (α_{max}) of which is defined as quotient ($\alpha_{max} = \Delta\vartheta_{max}/T$) of the maximum permissible lag error ($\Delta\vartheta_{max}$) and a time constant (T) of the measuring cell (MC) for a temperature equalization between the interior of the measuring cell and the water bath (WB).
- 20
2. Measuring method of claim 1, characterized by the fact that the permissible maximum value of the time-wise drift (α_{max}) of the temperature (ϑ_B) is maintained by a low-lag and quick controllable compensation of the heat currents (P_{\pm}) flowing into and out of the water bath (WB) to such a degree that the resulting quantity of the residual heat current (P_{rest}) does not exceed a corresponding predetermined maximum value ($P_{restmax}$).
- 30
3. Measuring method of claim 2, characterized by the fact that the temperature (ϑ_B) of the water bath is maintained with the resultant residual heat current (P_{rest}) at the mean ambient temperature approximately

THIS PAGE BLANK (USPTO)

with a deviation of ± 1 K.

4. Measuring method according to at least one of claims 1 to 3, characterized by the fact that
 - 5 the energy input into the water bath (WB) by the stirring (P_R) is also utilized for the quick and low-lag controllable heating (P_H) thereof.
-
5. Measuring method according to at least one of claims 1 to 4, characterized by the fact that
 - 10 the heat resistance (R) of the exterior insulation (I) of the water bath (WB) is high.
-
6. Measuring method according to at least one of claims 1 to 5 characterized by the fact that
 - 15 the heat resistance (R) of the water bath cooling (PE) on the side of the bath is high.
-
7. Measuring method according to at least one of claims 1 to 6 characterized by the fact that
 - 20 that the temperature of the liquid sample (ϑ_P) is adjusted to the temperature (ϑ_B) of the water bath in a separately controlled advance bath (PB).
-
8. Measuring method according to at least one of claims 1 to 7 characterized by the fact that
 - 25 the measuring sequence is carried out automatically by a computer (PC) and that the salinity (S) of the liquid sample (PROBE) is calculated from the measured values of temperature (ϑ_B) and conductivity (κ) on the basis of the UNESCO formula.
-
- 30 9. Apparatus for practicing the method of determining the salinity of liquids by standard calibrated measurements of the electrical conductivity of a heated liquid sample which may be transferred from a sample vial into a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BLANK (USPTO)

measuring cell arranged in a water bath provided with a cooling, a stirring and a heating element as well as with a heat exchanger and provided at its wall with an external insulation and a control device for taking into account the thermal conditions in the water bath, according to at least one of claims 1 to

5 8,

characterized by the fact that

that for the direct measurement of the actual temperature ($\Delta\theta_B$) of the water bath there is provided in the water bath a precision thermometer (TM) having a long term stability of less than 1 K per year and a time constant of less than

10 .5 s.

10. Measuring apparatus of claim 9,

characterized by the fact that

the precision thermometer (TM) is provided with temperature dependent

15 semiconductor resistors.

11. Measuring apparatus according to claim 9 or 10,

characterized by the fact that

the stirrer provided for stirring and heating the water bath (WB) is structured

20 as a rotationally controllable stirring propeller (Q) having a stirring vane (SP) similar to a ship's screw of high hydrodynamic efficiency which is drivable by a continuously controllable electric motor (EM) arranged at the exterior of the water bath (WB).

25 12. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 11,

characterized by the fact that

that in the wall of the water bath (WB) there is arranged at least one Peltier element (PE) provided with a thermal insulation (I) at the cooling side of the water bath (WB).

30

13. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 12,

characterized by the fact that

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the measuring cell (MC) has a volume in the range of 2 ml and is provided with strip electrodes (SE).

14. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 13,
5 characterized by the fact that
that for heating the liquid sample (PROBE) there is provided a separate controllable advance bath (PB) provided with a preheat exchanger (PWT).

15. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 14,
10 characterized by the fact that
for carrying out standard calibrations and measurements there is provided a four-way valve (FV) provided with inputs to a vial (A) of standard see water (SSW), to a bottle (B) of sample water (PROBE) as well as to a cleaning and an air conduit (H_2O , Air).

15
16. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 15,
characterized by the fact that
for evacuating the measuring cell (MC) there is provided a diaphragm pump (MP).

20
17. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 16,
characterized by the fact that
for filling the measuring cell (MC) there is provided a dosage pump (DP).

25
18. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 17,
characterized by the fact that
a computer (PC) is provided for regulating the water bath, controlling the measuring sequence, and storing results.

30
19. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 18,
characterized by the fact that
that the conductivity measurement of the liquid sample (PROBE) is carried

THIS PAGE BLANK (USPTO)

out at a fully automatically balancing precision bridge.

20. Measuring apparatus according to at least one of claims 9 to 19,
characterized by the fact that
- 5 there is provided an indicator of satisfied measuring conditions.

10

15

20

25

30

THIS PAGE BLANK (SERIAL)